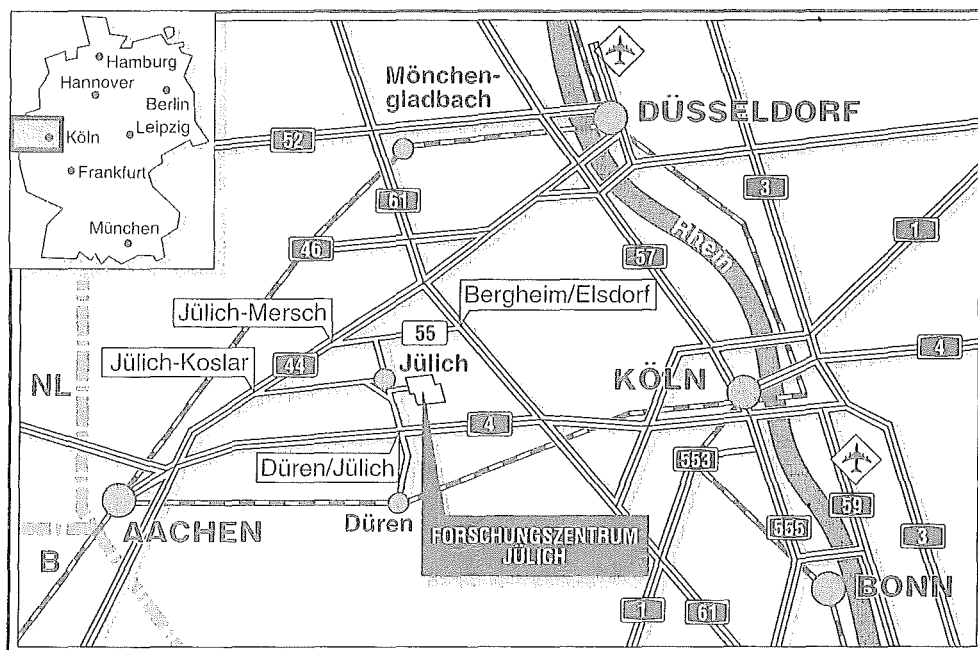


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:
Chemie der Belasteten Atmosphäre*

**Charakterisierung eines Gaschromatographie-
Massenspektrometrie-Systems hinsichtlich
der Eignung als Routinemeßgerät für Labor-
und Feldmessungen von Kohlenwasserstoffen
im pptV-Bereich**

Arnd C. Heiden



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3106

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:

Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-3106

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

**Charakterisierung eines Gaschromatographie-
Massenspektrometrie-Systems hinsichtlich
der Eignung als Routinemeßgerät für Labor-
und Feldmessungen von Kohlenwasserstoffen
im pptV-Bereich**

Arnd C. Heiden

Abstract

A modified commercially available gas chromatography-mass spectrometry system was investigated with respect to the suitability of the system for trace gas analysis of hydrocarbons in the pptV-mixing range.

As a first step the chromatographic resolution was optimized to allow the quantitation of substances in a typical mixture of terpenes and sesquiterpenes. Sufficient resolution was obtained for all investigated substances including the well known problem pairs like limonene/eucalyptol and α -humulene/trans-caryophyllene.

Liquid standards were used to optimize the injection conditions and to test the reproducibility and the linearity of the system. Furthermore, these standards were used to determine the detection limits and the limits of quantitation for the individual substances within different detection modes. For constant parameters of the injection port the reproducibilities are in the range of 3 % to 6 % in the Scan mode and between 2 % and 4.5 % in the SIM mode. For both detection modes the linearity is guaranteed in the concentration range between 0.3 and 8.5 ng/ μ L. Deviations from linearity of the system were found for the TTI mode.

Lower limits of quantitation for the Scan mode ranged from $1.5 \cdot 10^{-11}$ g for pentadecane up to $3.9 \cdot 10^{-11}$ g for myrcene. Improvements of the detection and quantitation limits were realized by using the SIM mode or a selection of target ions in the SIM mode. Improved lower limits of quantitation were in the range between $9.2 \cdot 10^{-13}$ g for pentadecane and $3.9 \cdot 10^{-12}$ g for myrcene.

The long-time stability and linearity of a permeation source for terpene compounds was investigated. This device was used for the characterisation of the system using the method of thermal desorption. Identical experiments as for the method of liquid injection were carried out. After optimization of the injection system through reprocessing steps and silanisation of all glass parts of the injection system, limits of quantitation in the range from 10^{-11} to $4 \cdot 10^{-10}$ g were found in the Scan mode. The linearity of the system was guaranteed for enrichments between 0.1 and 90 ng for several substances in the investigated dynamic range. Reproducibilities were found to be better than 10 % except for the sesquiterpene α -humulene.

The comparison of the sensitivities for individual substances obtained by thermal desorption and liquid injection showed that, for the two independent procedures of calibration, identical results were found within the range of reproducibility. Exceptions were the sesquiterpenes trans-caryophyllene and α -humulene, for which lower sensitivities were found for the method of thermal desorption in comparison to liquid injection. For substances containing 5 to 7 carbon atoms this comparison is missing, because these substances are not accessible by liquid injection for the reason of solvent delay. Because identical results were found with independent methods, the suitability of the permeation device was proved at least for monoterpene compounds.

For longer time periods (weeks) systematic changes in sensitivity, due to a decrease in detection sensitivity or pollution of the ion source, occur. Therefore, it is recommended to use an internal standard and to recalibrate regularly in automatic operation.

Intercomparison experiments with different analysing systems showed that the accuracy for identical samples was worse than expected from reproducibilities. Depending on the substances, the error limits were up to 40 % for monoterpenes and up to 60 % for sesquiterpenes.

In the exposure chamber the mixing ratios for several substances are in the range from 10 to 100 pptV. The main task was the proof that these concentrations can be quantified with the system in sufficient time resolution. The maximum time resolution is restricted by the duration of an adsorption-desorption cycle. After optimization this cycle time was about 50 minutes, of which about 30 minutes can be used for adsorption.

Adsorption flow-rates of 50 ml/min and adsorption volumes up to 2 l were investigated. For mono- and sesquiterpenes breakthrough for these adsorption volumes was excluded. For that reason 1.5 l of air can be sampled within 30 minutes. Between $6 \cdot 10^{-11}$ and $6 \cdot 10^{-10}$ g can be sampled depending on the plants emission rates. The quantitation of these amounts is possible with the system using thermal desorption.

Changes of external parameters at our plant enclosure led to changes of emission rates in the range of one order of magnitude [SCHUH 1995]. The reproducibilities found during this study seem promising for the quantitation of these changes. The gas chromatography-mass spectrometry system is suitable for such routine measurements, if an internal standard is used and regular calibrations are conducted. Sesquiterpenes can be measured with good reproducibilities, too, but the accuracy has to be checked in follow-up studies.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1 Der chromatographische Trennvorgang	3
2.2 Die Theorie des chromatographischen Trennvorgangs	4
2.3 Die Gaschromatographie (GC)	9
2.4 Die Gaschromatographie (GC)-Massenspektrometrie (MS)-Kopplung	10
2.5 Anreicherung atmosphärischer Spurengase	15
3 BESCHREIBUNG DES GC-MS-SYSTEMS	19
3.1 Aufbau und Meßprinzip des Analysensystems	19
4 EXPERIMENTE ZUR FLÜSSIGINJEKTION	23
4.1 Auswahl der Trennsäule	26
4.2 Optimierung des Temperaturprogramms und der Trägergasgeschwindigkeit für die Restek RTX-5-Kapillartrennsäule	27
4.3 Optimierung der Injektionsbedingungen	30
4.4 Überprüfung der Reinheit der Kalibrationssubstanzen	32
4.5 Ermittlung der Reproduzierbarkeit im Massenscan- und SIM-Modus	32
4.6 Ermittlung spezifischer Parameter der Methode der Flüssiginjektion	35
4.6.1 Herstellung der Kalibrationslösungen	35
4.6.2 Grundlagen der Kalibration	39
4.6.3 Kalibration im Massenscan-Modus	41
4.6.4 Kalibration im SIM-Modus	43
4.6.5 Kalibration im TTI-Modus	47
4.6.6 Untersuchungen zur spezifischen molaren Empfindlichkeit (Response)	50
5 BESCHREIBUNG DER KALIBRATIONSQUELLE	53
5.1 Aufbau der Permeationsquelle	53

5.2 Prinzip der Kalibration mit der Permeationsquelle.....	55
5.3 Auswahl der Substanzen für die Kalibrationsquelle.....	55
5.4 Überprüfung der Langzeitstabilität der Permeationsquelle.....	56
5.4.1 Erläuterung des verwendeten Analysensystems	56
5.4.2 Auswertung und Diskussion	57
6 EXPERIMENTE ZUR THERMODESORPTION	61
6.1 Beschreibung der Adsorptionsröhrchen	61
6.2 Vorbereitung der Adsorbentien und Adsorptionsröhrchen.....	61
6.2.1 Vorreinigung der Adsorbentien durch Soxhlet-Extraktion	61
6.2.2 Silanisierung der Glasrohre	62
6.3 Einfluß der Eigenschaften der Adsorptionsröhrchen auf die Wiederfindung angereicherter Substanzen	62
6.4 Optimierung der Methode der Thermodesorption	65
6.4.1 Wahl des Liners für die Zwischenfokussierung	65
6.4.2 Optimierung der Parameter der Thermodesorption	66
6.5 Ermittlung spezifischer Parameter der Methode der Thermodesorption	71
6.5.1 Überprüfung der Linearität	71
6.5.2 Kalibration im Massenscan-Modus	73
7 VERGLEICH ZWEIER GC-MSD-SYSTEME ÜBER FLÜSSIGINJEKTION ...	79
8 ZUSAMMENFASSUNG	85
9 LITERATURVERZEICHNIS	89
10 ANHANG	93
10.1 Abbildungsverzeichnis	93
10.2 Abkürzungsverzeichnis	95
10.3 Konstitutionsformeln einiger Terpene und Terpenoide	96
10.4 Verzeichnis der systematischen Substanznamen	97

1 Einleitung und Zielsetzung

Flüchtige organische Verbindungen (VOC) sind für die Chemie der Atmosphäre von großer Bedeutung. In der Atmosphäre sind sie an vielen Reaktionszyklen beteiligt. So beeinflussen sie die Radikalbilanz und damit die Oxidationskapazität der Atmosphäre und spielen bei der photochemischen Ozonbildung in der Troposphäre die Rolle eines Brennstoffs. Daher sind Kenntnisse über die Quellstärken dieser Substanzen für die atmosphärische Chemie sehr wichtig.

VOC haben sowohl anthropogene als auch natürliche Quellen. Global gesehen überwiegt die Quellstärke der natürlichen Quellen, insbesondere Emissionen durch die Vegetation. Abschätzungen über die Emissionsraten natürlicher Quellen liegen sowohl für aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere das Methan und Isopren, als auch für andere Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMKW), wie die Terpene vor. Globale Hochrechnungen ergeben zwischen 1 und $3,5 \cdot 10^8$ t/a Isopren und bis zu ca. $4 \cdot 10^8$ t/a Terpene, d. h. einer Menge, die die der anthropogenen NMKW um etwa eine Größenordnung übertrifft [FEHSENFELD ET AL, 1992; MÜLLER, 1992; GRAEDEL, 1979; GUENTHER ET AL, 1993].

Aufgrund des hohen natürlichen Anteils und der ausnehmenden Reaktivität pflanzlicher VOC entsprechend ihrer olefinischen Struktur gibt es ein gestiegenes Interesse die Quellstärken dieser Substanzen zu quantifizieren. Wegen der Variabilität der Emissionsraten müssen Algorithmen entwickelt werden, mit denen die Emissionsraten als Funktion verschiedener Parameter beschrieben werden können.

Experimente zur Untersuchung der Emissionsmechanismen pflanzlicher VOC und der Abhängigkeiten der Emissionsraten von äußeren Parametern werden auch am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. In einer Expositions-kammer werden Pflanzen unter definierten Bedingungen auf ihre Emissionen hin untersucht. Bei diesen Messungen zeigte sich, daß einerseits viele von Pflanzen emittierte VOC noch nicht identifiziert werden konnten, andererseits, daß mit dem vorhandenen System VOC mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. die Sesquiterpene, nicht mehr nachweisbar sind. Wegen der Vielfalt der von Pflanzen emittierten VOC ist eine zuverlässige Identifizierung nur mit Hilfe eines Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Systems möglich. Ein solches Gerät wurde angeschafft und sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit charakterisiert und auf die speziellen Gegebenheiten der Expositions-kammer angepaßt werden.

Experimente in Pflanzenkammern müssen realitätsnah sein, da sonst weder eine Übertragbarkeit der Ergebnisse, noch sinnvolle Interpretationen der erhaltenen Daten möglich sind. So ist es beispielsweise unumgänglich, den Durchsatz an Luft durch die Kammern oberhalb eines bestimmten Grenzwertes zu halten, um durch Streß für die Pflanzen hervorgerufene Änderungen der Emissionsraten der VOC oder ungewollte Änderungen

der Transpirations- und Photosyntheseraten zu verhindern. Damit ergeben sich bezüglich der VOC-Messungen auch spezielle Anforderungen an die Analytik.

Für die untersuchten Pflanzenarten zeigten sich bezogen auf die Blattfläche typischerweise Emissionsraten im Bereich von $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Werden Pflanzen mit Blattflächen um die 2000 cm^2 untersucht, sind, bei einem Minstdurchsatz an Luft von 25 L/min, Mischungsverhältnisse der einzelnen Substanzen von $2 \cdot 10^{-10}$, d. h. im pptV-Bereich zu erwarten. Solch geringe Konzentrationen erfordern einen Anreicherungsschritt, da sie mit chromatographischen Detektoren nicht direkt meßbar sind. Das Anreicherungssystem mußte in die Charakterisierung einbezogen werden und auf seine Zuverlässigkeit hin überprüft werden.

Im Einzelnen wurden folgende Messungen durchgeführt: Überprüfung der Linearität, Reproduzierbarkeit, Kalibration und der Nachweisgrenzen des Systems für die Flüssig-Extraktion und -injektion sowie die Thermodesorption und ein Vergleich der Ergebnisse von Konzentrationsmessungen mit einem weiteren GC-MS-System.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der chromatographische Trennvorgang

Die Chromatographie ist eine Methode der Stofftrennung, die auf einer Verteilung der zu trennenden Substanzen zwischen einer ruhenden, der *stationären*, und einer sich bewegendenden, der *mobilen*, Phase beruht. Diese beiden Phasen, die das chromatographische System ausmachen, sind nicht miteinander mischbar.

Theoretisch lassen sich die *Adsorptions-Chromatographie* als Verteilung durch Adsorption an der Oberfläche eines Feststoffes als stationärer Phase und die *Verteilungs-Chromatographie* als Verteilung durch ein Lösungsgleichgewicht in beiden Phasen unterscheiden. In der Praxis spielen jedoch häufig beide Prinzipien (Adsorption und Verteilung) gemeinsam eine Rolle. Die hier durchgeführte Kapillar-Gaschromatographie mit Dünnschichtkapillaren (s. Abschnitt 2.3) entspricht in erster Näherung einer Verteilungs-Chromatographie.

Zur Veranschaulichung der Verteilung bedient man sich der Gesetze von Henry und Nernst. Die gelöste Menge eines Gases in einer Flüssigkeit (c_l) ist bei gegebener Temperatur nach dem *Henry-Gesetz* proportional zu seinem Druck (p_g) in der Gasphase,

$$c_l = K_c \cdot p_g \quad (2.1)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor K_c die Gleichgewichtskonstante ist.

Das *Nernst-Verteilungsgesetz* gilt für die Verteilung eines Stoffes X zwischen zwei Phasen:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{K_1}{K_2} = \alpha_X \quad (2.2)$$

c_1, c_2 = Konzentration des Stoffes X in den Phasen 1 und 2

K_1, K_2 = Gleichgewichtskonstanten der Phasen 1 und 2

α_X = Verteilungskoeffizient des Stoffes X

Der Verteilungskoeffizient α ist von der Temperatur, dem Druck, der Art der Phasen und der Konzentration des Stoffes X abhängig. Ist α_X von der Konzentration des Stoffes X unabhängig spricht man von einer *Nernst-Verteilung*.

Zur weiteren systematischen Einteilung chromatographischer Techniken eignen sich sowohl die Unterscheidung nach dem *Phasenaufbau der Trennstrecke*, als auch eine Differenzierung nach der *Ausführungstechnik*. Ersteres erlaubt eine Unterteilung in LSC (Liquid-Solid-Chromatography), LLC (Liquid-Liquid-Chromatography), GSC (Gaseous-Solid-Chromatography) und GLC (Gaseous-Liquid-Chromatography). Die weiter ver-

breitete Differenzierung nach der Ausführungstechnik führt zu den Begriffen Säulen- oder Flüssig-Chromatographie (SC oder LC), Gaschromatographie (GC) und Dünnschicht-Chromatographie (DC) [SCHWEDT, 1986].

2.2 Die Theorie des chromatographischen Trennvorgangs

Die Gaschromatographie betreibt man als *Elutionschromatographie* und läßt daher die mobile Phase solange durch die Trennsäule fließen, bis die einzelnen Komponenten die Trennstrecke verlassen haben. Plaziert man ans Ende der Trennsäule einen Detektor, der auf die Anwesenheit der zu trennenden Substanzen anspricht, und trägt das Detektorsignal als Funktion der Zeit oder auch des Volumens der mobilen Phase auf, erhält man ein *Chromatogramm*. Diese Auftragung ist zur qualitativen und quantitativen Analyse nützlich, da die Position der Signale (*Peaks*) auf der Zeitachse zur Identifizierung und die Fläche unter dem Peak der quantitativen Erfassung einer Komponente dienen. Die Peakform entspricht aufgrund von Longitudinal-Diffusionseffekten im Idealfall in erster Näherung einer *Gauß-Funktion*, wird jedoch durch weitere Diffusionsvorgänge und Hemmungen der Gleichgewichtseinstellung oft substanzspezifisch beeinflusst. Aufgrund variierender Peakformen verwendet man zur quantitativen Analyse die Peakflächen, die durch Integration des Signals erhalten werden.

Entsprechend unterschiedlicher Adsorptionseenthalpien weisen verschiedene Komponenten unterschiedliche *Retentionszeiten* t_R in der stationären Phase auf, die der Zeit zwischen Probenaufgabe und Detektorsignal entsprechen. Die mittlere lineare Migrationsrate v eines Analyten ist

$$v = \frac{L}{t_R} \quad (2.3)$$

wobei L die Länge der Säule ist. Die Migrationsrate einer Spezies, die nicht von der stationären Phase zurückgehalten wird, entspricht der mittleren Wanderungsgeschwindigkeit u der mobilen Phase und liefert über eine analoge Beziehung

$$u = \frac{L}{t_M} \quad (2.4)$$

die *Totzeit* t_M des chromatographischen Systems. Für die Gesamtretentionszeit t_R einer Substanz in einer chromatographischen Trennstrecke gilt:

$$t_R = t_M + t_S \quad (2.5)$$

t_S = *Nettoretentionszeit* (Aufenthaltszeit in der stationären Phase)

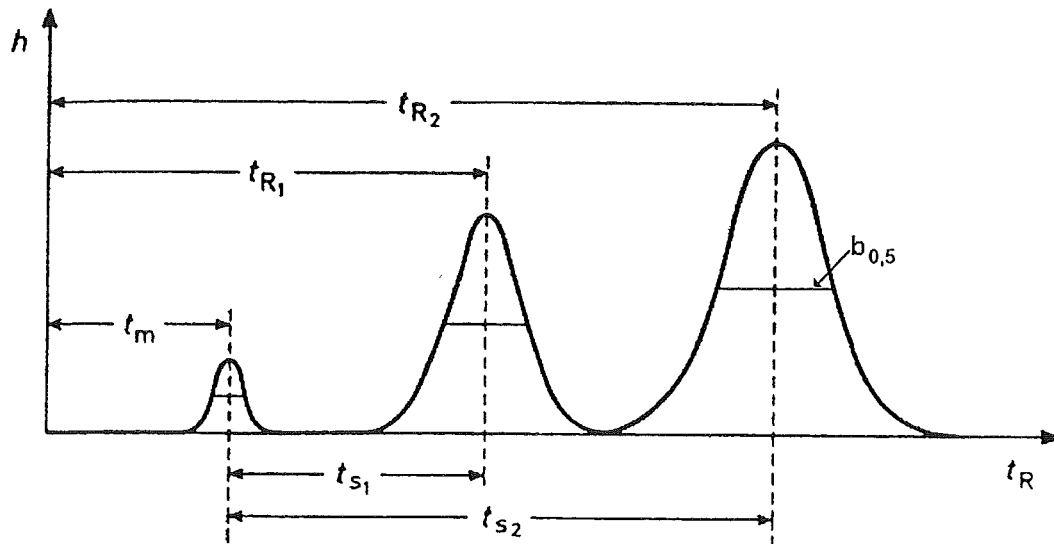


Abbildung 2.1: Ein typisches Chromatogramm eines Drei-Komponenten-Gemisches. Der linke kleine Peak entspricht einer Verbindung, die die Säule unretardiert passiert. Ihre Retentionszeit t_m repräsentiert die Zeit, die ein Molekül der mobilen Phase benötigt um die Trennsäule zu durchlaufen. Die Zeiten t_s (Nettoretentionszeiten) entsprechen den Aufenthaltszeiten der Substanzen 1 und 2 in der stationären Phase, während t_R die Bruttoretentionszeiten sind. $b_{0,5}$ bezeichnet die Peakbreite auf halber Höhe [SCHWEDT, 1986].

Betrachtet man den chromatographischen Prozeß als ständige Folge von Gleichgewichtseinstellungen von Adsorptionsvorgängen, d. h. Wechselwirkungen zwischen Stoff und stationärer Phase, so führt die gedachte Zerlegung der stationären Phase einer chromatographischen Trennstrecke in Teilabschnitte zu dem Begriff *theoretische Trennstufe* bzw. *theoretischer Boden*. Dies erlaubt die Einführung der *theoretischen Trennstufenhöhe* H als einem Säulenabschnitt entsprechend einem Boden einer Destillationskolonne, d. h. einem Abschnitt mit vollständiger Gleichgewichtseinstellung zwischen den Phasen. Die Zahl der theoretischen Trennstufen N ergibt sich aus

$$N = \frac{L}{H} \quad (2.6)$$

mit L als Länge der Säulenpackung. Der schnellen Gleichgewichtseinstellung wirken zweierlei Diffusionseffekte entgegen. Dies sind zum einen die *longitudinale Diffusion* entlang der Trennstrecke und zum anderen die, als *Eddy-Diffusion* bezeichnete, Streudiffusion, die auf unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten der Teilchen durch die Trennstrecke zurückzuführen ist. Die daraus folgende Peakverbreiterung wird unter anderem durch Faktoren wie die Strömungsgeschwindigkeit und Viskosität der mobilen Phase, die Form, Größe und Packungsdichte der stationären Phase sowie die mittlere Filmdicke und Viskosität der stationären Phase bestimmt. Die theoretische Trennstufenhöhe H ist als Maß für die Verbreiterung der Peaks im Verhältnis zur Retentionszeit bezogen auf die Säulenlänge definiert:

$$H \equiv \frac{1000 L}{8 \ln 2} \left(\frac{b_{0,5}}{t_R} \right)^2 = \frac{1000 L}{16} \left(\frac{W}{t_R} \right)^2 \quad [mm] \quad (2.7)$$

H = theoretische Trennstufenhöhe [mm]

L = Länge der Trennsäule [m]

$b_{0,5}$ = Peakbreite auf halber Höhe [min]

W = Basisbreite als Peakbreite zwischen den Wendetangenten des Peaks [min]

Der Zahl der theoretischen Trennstufen kommt eine große Bedeutung zu, da sie ein quantitatives Maß für die Trennleistung der Trennstrecke darstellt.

Zur Verwirklichung einer möglichst niedrigen Trennstufenhöhe müssen verschiedene Parameter, die mit der Gleichgewichtseinstellung, der Geschwindigkeit der mobilen Phase sowie Diffusionseffekten zusammenhängen, berücksichtigt werden. Die theoretische Behandlung erfolgt durch die *van-Deemter-Gleichung*, die einen Zusammenhang zwischen dynamischen Erscheinungen und der Höhe der theoretischen Trennstufen herstellt:

$$H = A + \frac{B}{u} + C_s \cdot u + C_M \cdot u \quad (2.8)$$

H = theoretische Trennstufenhöhe

u = lineare Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

Der Term A trägt der Eddy-Diffusion Rechnung, die von der Art der Packung der stationären Phase abhängt und verliert so für die Kapillar-Gaschromatographie seine Bedeutung. Term B berücksichtigt die Verdünnung in und gegen die Richtung des Stromes der mobilen Phase, also die Longitudinal-Diffusion. Dieser Anteil ist umgekehrt proportional zur Wanderungsgeschwindigkeit der mobilen Phase. C_s und C_M sind sogenannte Massenübergangsterme, die Störungen bei der Gleichgewichtseinstellung einbeziehen. Im Gegensatz zur Longitudinal-Diffusion sind die Massenübergangsterme der Flußrate der mobilen Phase proportional, da diese die Zeit für die Gleichgewichtseinstellung direkt beeinflusst. Für immobilisierte Flüssigkeitsfilme, wie sie in der Kapillar-Gaschromatographie eingesetzt werden, ist der Massenübergangsterm der stationären Phase C_s dem Quadrat der Filmdicke direkt proportional und umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten der Spezies aus denen der Film besteht. Der Massenübergangsterm der mobilen Phase C_M ist dem Diffusionskoeffizienten des Analyten umgekehrt proportional und eine Funktion des Quadrates des Säulendurchmessers sowie der Flußrate.

Den Einfluß der einzelnen Terme verdeutlicht Abbildung 2.2.

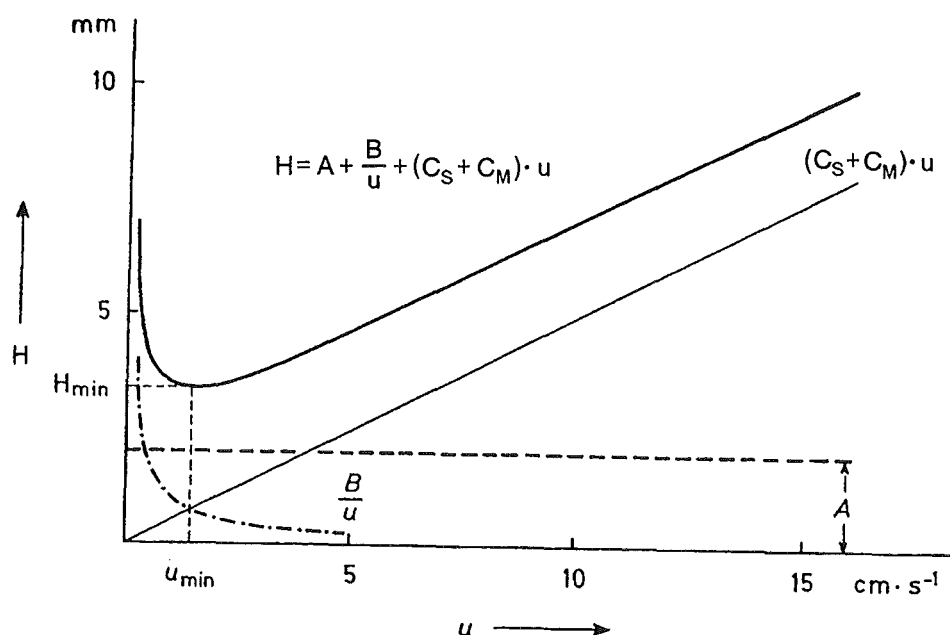


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der theoretischen Trennstufenhöhe von der linearen Strömungsgeschwindigkeit nach van Deemter [SCHWEDT, 1986].

Die Auflösung R einer Trennsäule stellt ein quantitatives Maß für die Fähigkeit zur Trennung zweier Analyten dar:

$$R = \frac{\Delta Z}{W_A / 2 + W_B / 2} = \frac{2\Delta Z}{W_A + W_B} \quad (2.9)$$

ΔZ = Differenz der beiden Retentionszeiten $((t_R)_B - (t_R)_A)$

W_A, W_B = Basisbreiten der Peaks der Substanzen A und B als Peakbreite zwischen den Schnittpunkten der Wendetangenten mit der Basislinie

Die Bedeutung dieses Parameters wird am Beispiel von Abbildung 2.3 deutlich, die die Trennung zweier Substanzen bei Auflösungen von 0,75, 1,0 und 1,5 vergleicht. Eine Auflösung von 1,5 ergibt demnach eine nahezu vollständige Trennung mit einer Restüberlappung von ca. 0,3 %, wohingegen eine Auflösung von 0,75 unzureichend ist. Liegen Peaks vor, die einer Gauß-Verteilung entsprechen, reichen für quantitative Analysen Auflösungen von 1,0 aus. Wird diese Peakform nicht erreicht, sollten Auflösungen besser als 1,5 angestrebt werden. Für eine gegebene stationäre Phase erzielt man eine verbesserte Auflösung durch eine Verlängerung der Trennsäule oder eine Erhöhung der Filmdicke. Eine Verlängerung der Trennsäule auf das Doppelte führt allerdings nur zu einer Verbesserung der Auflösung um den Faktor $\sqrt{2}$, wohingegen sich eine Erhöhung der Filmdicke stärker auswirkt.

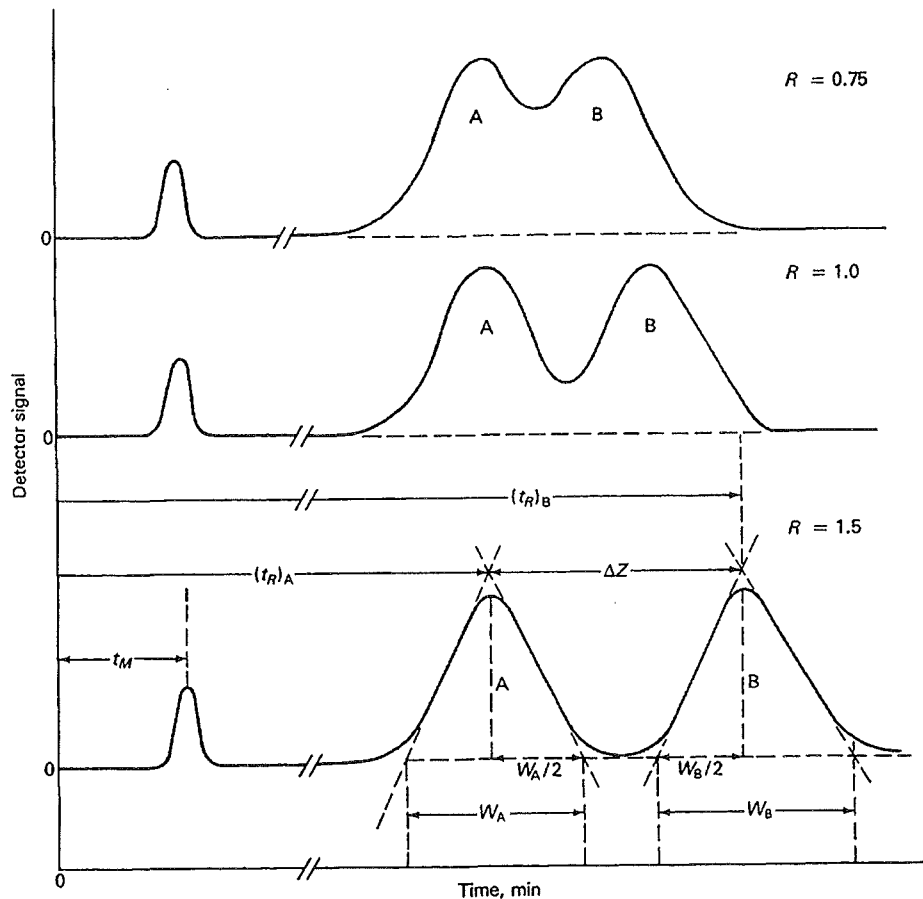


Abbildung 2.3: Trennung der Substanzen A und B bei drei unterschiedlichen Auflösungen R [SKOOG & LEARY, 1992].

Ein weiterer Parameter dem eine erhebliche Bedeutung zukommt, da er die Migrationsrate des Analyten in der Säule, d. h. das Verhältnis des Analyten in stationärer und mobiler Phase beschreibt, ist der Kapazitätsfaktor k_A :

$$k_A = \frac{K_A \cdot V_S}{V_M} \quad (2.10)$$

K_A = Gleichgewichtskonstante der Komponente A

V_M = Volumen in der mobilen Phase

V_S = Volumen in der stationären Phase

Zur Optimierung der Trennung lassen sich die Parameter Verteilungskoeffizient α , Kapazitätsfaktor k_A und die Trennstufenzahl N bzw. Trennstufenhöhe H mehr oder weniger unabhängig voneinander variieren. Eine Variation von α und k_A erreicht man z. B. durch Änderung der Temperatur, wohingegen N mit der Länge der Trennsäule und H mit dem Fluß der mobilen Phase oder auch der Filmdicke reguliert werden kann. Im Falle der Gaschromatographie nutzt man daher in der Regel Temperaturprogramme zur Optimierung der Trennung [SKOOG & LEARY, 1992].

2.3 Die Gaschromatographie (GC)

Die Methode ist zur Trennung von Stoffen, die unzersetzt verdampfbar oder unter reproduzierbarer Zersetzung verdampfbar sind, anwendbar. Die Probe wird verdampft und auf den Kopf einer Trennsäule injiziert. Die Elution wird durch ein inertes Gas herbeigeführt, das infolge niedriger Viskosität und hoher Diffusionsgeschwindigkeiten der Substanzen zu schnellen Gleichgewichtseinstellungen zwischen den Phasen beiträgt. Die weiter verbreitete Flüssig-Gaschromatographie (Verteilungs-GC), wie sie auch hier Anwendung findet, beruht auf der Verteilung des Analyten zwischen einer gasförmigen mobilen und einer immobilisierten flüssigen Phase.

Die Wahl des Trägergases, das inert sein muß, wird oft schon durch den Detektortyp vorgegeben. Typische Trägergase sind Helium, Argon, sowie Stickstoff und Wasserstoff. Für einen Massenselektiven Detektor (MSD) eignen sich aufgrund der hohen Ionisationsenergien nur Helium oder Argon als Trägergase. Die Flüsse liegen üblicherweise in Bereichen von 25 bis 150 mL/min für gepackte Säulen und 1 bis 25 mL/min für Kapillarsäulen. Für den Betrieb eines direkt gekoppelten Massenspektrometers darf der Fluß 2 mL/min nicht übersteigen, da sonst das zum Betrieb des Massenspektrometers nötige Vakuum zusammenbrechen würde.

Chromatographische **Trennsäulen** variieren in ihrer Länge von 2 m bis über 50 m und bestehen aus Edelstahl, Glas, Fused-Silica oder auch Teflon. Große Säulenlängen sind in der GC wegen der recht hohen Strömungsgeschwindigkeiten und des geringen Strömungswiderstandes möglich. Die Substanzaufnahme erfolgt in Abhängigkeit vom Aggregatzustand der Probe über Gasschleifen oder für flüssige Proben mit Injektionspritzen durch meist aus Silicongummi bestehende Septen. Das Probenvolumen liegt bei 0,5 bis 5 mL für Gase und 1 bis 10 µL für Flüssigkeiten. Bei den Trennsäulen unterscheidet man gepackte Säulen, die aus einem mit stationärer Phase gefüllten Rohr bestehen und Kapillarsäulen. Im Falle der Kapillarsäulen unterscheidet man zwischen *Dünnschichtkapillaren* (WCOT = wall-coated open tubular) und *Dünnschichtkapillaren* (SCOT = Support-coated open tubular). WCOT-Säulen sind Kapillaren, die mit einem dünnen Film stationärer Phase benetzt sind. Aufgrund der geringen Filmdicke dieser Säulen von etwa 0,25 bis 5 µm können nur geringe Probenmengen aufgegeben werden ohne die Säule zu überlasten. Bei SCOT-Säulen ist die innere Oberfläche der Kapillare mit einer dünnen Schicht eines Trägermaterials belegt. Das daraus resultierende größere Volumen der stationären Phase verleiht den SCOT-Säulen eine größere Probenkapazität. Die Trennleistung ist jedoch geringer als bei einer WCOT-Säule. Eine Weiterentwicklung der WCOT-Säulen sind die FSOT-Säulen (Fused-silica open tubular), die entgegen den alten aus Glas gefertigten WCOT-Säulen sehr flexibel sind. Typische Innendurchmesser von FSOT-Säulen liegen zwischen 320 µm (widebore) und 250 µm (narrowbore), werden aber auch als megabore Säulen mit einem Innendurchmesser von 530 µm angeboten, die dann Probenmengen in der Größenordnung gepackter Säulen tolerieren. Die stationäre Phase hat in der Verteilungs-GC (GLC) einigen Anforderungen zu entsprechen. Dies sind eine geringe Flüchtigkeit, thermische Stabilität, chemische

Inertheit und Lösemittel-Eigenschaften, die den Kapazitätsfaktor und Verteilungskoeffizienten in einem sinnvollen Bereich halten. Die Retentionszeit eines Analyten auf einer bestimmten Säule hängt von seinem Verteilungskoeffizienten ab, der wiederum von der chemischen Natur - der Polarität - der stationären Phase bestimmt wird. Insbesondere für *Massenselektive Detektoren* (MSD), die sehr verschmutzungsanfällig sind, ist ein geringes Säulenbluten, d. h. Ablösen geringer Mengen der immobilisierten Flüssigkeit während der Elution, von großer Bedeutung. Daher werden auch Trennsäulen in spezieller Qualität angeboten, deren stationäre Phasen durch Verfahren wie chemisches Binden oder Quervernetzen (Cross-linking) immobilisiert sind, was zu wesentlich geringerem Säulenbluten, aber auch geänderter Selektivität bei gleicher stationärer Phase, führen kann.

Detektoren dienen dazu, eine Charakterisierung der eluierten Substanzen über die Retentionszeit sowie eine quantitative Aussage über die Konzentration der Analyten zuzulassen. Die Detektion erfolgt über die, durch den Analyten hervorgerufene, Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase. Die wichtigsten Detektoren in der Gaschromatographie sind der *Wärmeleitfähigkeitsdetektor* (WLD), der *Flammenionisationsdetektor* (FID), der *Elektroneneinfangdetektor* (ECD), der *Thermoionische Detektor* (TID) sowie Massenselektive Detektoren (MSD). Zur VOC-Analytik eignen sich allerdings nur der FID und der MSD.

Tabelle 2.1: Selektivität und Nachweisgrenze wichtiger Detektoren in der Gaschromatographie [SKOOG & LEARY, 1992].

Detektor	Selektivität	Nachweisgrenze
Wärmeleitfähigkeitsdetektor	universell	ca. 10^{-8} g/cm ³
Flammenionisationsdetektor	organische Substanzen	ca. 10^{-13} g (C)/s
Elektroneneinfangdetektor	Halogen- und Nitroverbindungen	10^{-14} - 10^{-15} g (C)/s
Thermoionischer Detektor	Halogen-, P- und N-haltige Analyte	ca. 10^{-14} g (P)/s
Massenselektiver Detektor	universell	ca. 10^{-11} g (C)/s

2.4 Die Gaschromatographie (GC)-Massenspektrometrie (MS)-Kopplung

Die Massenspektrometrie (MS) ist eine Methode zur Trennung von gasförmigen Ionen auf der Basis ihres *Massen-Ladungs-Verhältnisses* (m/z -Verhältnisses). Der Einsatz dieser spektroskopischen Methode zur Identifizierung und Strukturaufklärung in der Kopplung mit der GC als leistungsfähiger Trenntechnik bietet eine sicherere Analysetechnik für die qualitative und quantitative Analyse komplexer Gemische. Ein Massenspektrometer besteht im Allgemeinen aus den folgenden Komponenten:

- einem Einlaßsystem (hier: chromatographisch)
- einer Ionenquelle
- einem Massenanalysator
- einem Detektor

Bei den **Einlaßsystemen** sollen nur die für die Kopplung mit der Gaschromatographie relevanten beschrieben werden. Aufgabe des Einlaßsystems ist es, die von der chromatographischen Säule eluierten Komponenten einer Probe ohne Zeitverzögerung zerstörungsfrei in die Ionenquelle des Massenspektrometers zu überführen. Eine Differenzierung der auch als *Interfaces* bezeichneten Einlaßsysteme erfolgt in solche mit und ohne Trägergas-Separator. Bei Verwendung gepackter Säulen, die mit höheren Flüssen betrieben werden, muß der Trägergasanteil des unter Normaldruck stehenden Ausgangs der Trennsäule mit einem *Separator* selektiv reduziert werden. Dies ist nötig, um das *Vakuumsystem* der Ionenquelle, die bei einem Druck von etwa 10^{-4} Pa arbeitet, nicht zu überlasten. Ein Zusammenbrechen des Vakuums würde, im Fall einer auf Elektronenstoßionisation (EI) beruhenden Ionenquelle, in einem Durchbrennen des Filamentes resultieren. *Direkte Kopplung*, wie bei dem in dieser Arbeit verwendeten GC-MS-System, ist bei der Verwendung von Kapillarsäulen möglich, wenn der Trägergasfluß 2 mL/min unterschreitet. Vorteilhaft ist bei dieser Methode vor allem die verlustfreie und totvolumenlose Überführung der eluierten Komponenten in die Ionenquelle. Eine zweite ohne Separator betriebene Kopplung ist die *offene Kopplung*, die über einen Split nur einen Teil des Eluats abtrennt und über einen Restriktor in die Ionenquelle einleitet. Der Restriktor bewirkt, daß der Säulenausgang, im Gegensatz zur direkten Kopplung, unter Normaldruck steht. Die Leistungsfähigkeit eines Separators wird an seinem *Anreicherungsfaktor*, der die Anreicherung der Probenkonzentration im Trägergas beschreibt, und seiner *Ausbeute*, die den Anteil der Probe der in der Ionenquelle ankommt angibt, gemessen. Der einzige Separator, der erlaubt, daß der Säulenausgang unter Normaldruck steht, ist der *Membran-Separator* [LEIBNITZ & STRUPPE, 1984]. Einen Überblick über die gängigsten Separatortypen und ihre Wirkungsweise verleiht die folgende Tabelle.

Tabelle 2.2: Für die Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung verwendete Trägergas-Separatoren sowie ihre Wirkungsweise und Leistungsfähigkeit [LEIBNITZ & STRUPPE, 1984].

Separatortyp	Wirkungsweise der Trägergas-Separation	Ausbeute [%]
Biemann-Watson-	Effusion durch enge Poren oder Spalte	20 - 40
Jet-	Diffusion in expandierenden Gasstrahlen	ca. 80
Membran-	Diffusion durch eine semipermeable Membran	30 - 90

Für die Ionisation in der Gasphase werden meist die folgenden Typen von **Ionenquellen** verwendet. Diese beruhen auf *Elektronenstoßionisation*, *chemischer Ionisation* und *Feld-Ionisation*. Die zur Ionisation zugeführte Energie muß mindestens der zur Entfernung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) entsprechen. Die Ionisation erfolgt bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Massenselektiven Detektor durch Elektronenstoß. Von einem unter Hochvakuum bei 10^{-3} bis 10^{-5} Pa geheizten Wolfram- oder Rhenium-Filament werden Elektronen emittiert und mit einem Potential von etwa 70 eV auf die Anode beschleunigt und fokussiert. Das Eluat der Trennsäule passiert diesen Elektronenstrom im rechten Winkel und bei der Wechsel-

wirkung der Probenmoleküle mit den Elektronen kann es zu verschiedenen Reaktionen kommen. Primär entsteht ein einfach positiv geladenes Ion, das *Molekülion*, bei dem es sich um ein Radikalion handelt:



AB = Analytmolekül

AB^* = Analytmolekül im angeregten Zustand

$[AB]^{*+}$ = Molekülion (Radikalion)

Die Elektronenstoßionisation ist allerdings sehr ineffizient und nur etwa jedes millionste Molekül vollzieht diese Primärreaktion.

Die Ausbeute an positiven Ionen ist eine Funktion der Elektronenenergie und weist für organische Moleküle ein Maximum bei etwa 50 eV auf.

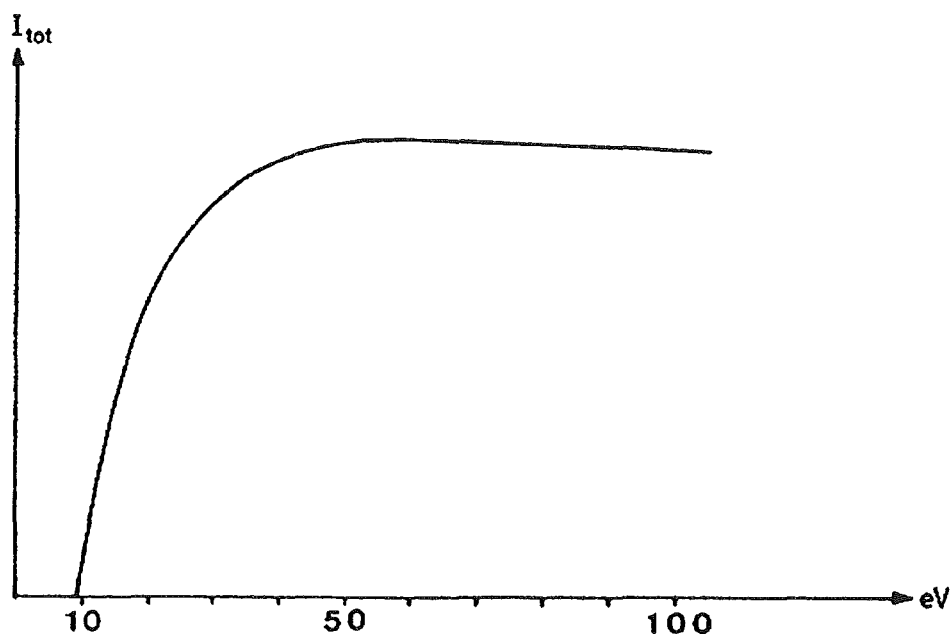


Abbildung 2.4: Auftragung der mittleren Gesamtionenausbeute (I_{tot}) in Abhängigkeit der Elektronenenergie (eV). Das Maximum der mittleren Gesamtionenausbeute liegt bei etwa 50 eV [SEIBL, 1974].

Da die Abhängigkeit der Gesamtionenausbeute von der Elektronenenergie in Richtung höherer Potentiale klein ist, arbeitet man bei 70 eV, um bei Spannungsschwankungen nur geringe Einflüsse auf die Ionenausbeute und so eine bessere Reproduzierbarkeit zu erhalten. Die Stabilität der Molekülionen ist von ihrer chemischen Struktur und so von ihrem Energieinhalt abhängig, so daß instabile Molekülionen noch in der Ionenquelle unter Bildung von geladenen, neutralen und/oder radikalischen Spaltprodukten fragmentieren. So sind über die Bruchstücke Rückschlüsse auf die vorhandenen Strukturelemente und so eine Substanzidentifizierung möglich.

Tabelle 2.3: Übersicht über Ionisationsarten in der Gasphase nach ihrer Häufigkeit sowie ihrer Funktionsweise [SKOOG & LEARY, 1992].

Ionisationsart	Abkürzung	Funktionsweise
Elektronenstoßionisation	EI	Kollision des Analyten mit beschleunigten und fokussierten Elektronen.
Chemische Ionisation	CI	Kollision des Analyten mit Ionen, die aus dem Beschuß eines Reaktionsgases mit beschleunigten Elektronen resultieren.
Feld-Ionisation	FI	Diffusion des Analyten in eine Zone die Ionen enthält, die durch Entzug von Elektronen in einem starken elektrischen Feld erzeugt wurden. Diese Methode liefert nur sehr geringe Ionenausbeuten und so auch nur eine geringe Empfindlichkeit.

Ein Massenspektrum ist eine Auftragung der relativen Häufigkeit eines Fragments gegen sein m/z -Verhältnis. Das größte Signal in einem *Massenspektrum* bezeichnet man als *Basis-Peak*.

Die Massentrennung erfordert einen Analysator, der zum einen zwischen kleinen Massenunterschieden differenzieren kann und dem Detektor zum anderen genügend Ionen zuführt, um einen meßbaren Ionenstrom erfassen zu können. Ein wichtiger Parameter ist daher die Auflösung R eines Massenspektrometers:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.11)$$

m = nominale Masse

Δm = Differenz zweier benachbarter Peaks, die gerade noch aufgelöst sind

Als gerade noch aufgelöst bezeichnet man zwei Peaks in der Regel, wenn die Höhe des Tals zwischen den Peaks nicht größer als 10 % ihrer Höhe ist [SKOOG & LEARY, 1992]. Die benötigte Auflösung hängt stark vom Anwendungsproblem ab. Die eigentliche Massentrennung kann entweder nur über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Masse allein (*Flugzeit-Massenspektrometer*) oder auch in Kombination mit der Ablenkung bewegter Ladungsträger im magnetischen Feld gemeinsam geschehen (*magnetische Massenspektrometer*).

Im folgenden soll nur die Arbeitsweise des hier verwendeten Quadrupol-Massenfilters erläutert werden. Quadrupol-Massenfilter eignen sich aufgrund sehr großer *Scangeschwindigkeiten* besonders für die Kopplung mit der Gaschromatographie und ein damit verbundenes Echt-Zeit-Scanning chromatographischer Peaks. Ein Quadrupol-Massenspektrometer ist zu einem gegebenen Zeitpunkt nur für Ionen eines ganz bestimmten m/z -Verhältnisses durchlässig. Durch Variation von Spannungen ist es möglich, das Quadrupol für verschiedene m/z -Bereiche durchlässig zu machen. Die

selektive Aussonderung gewisser Ionen führt zum Begriff des *Massenfilters* [SKOOG & LEARY, 1992].

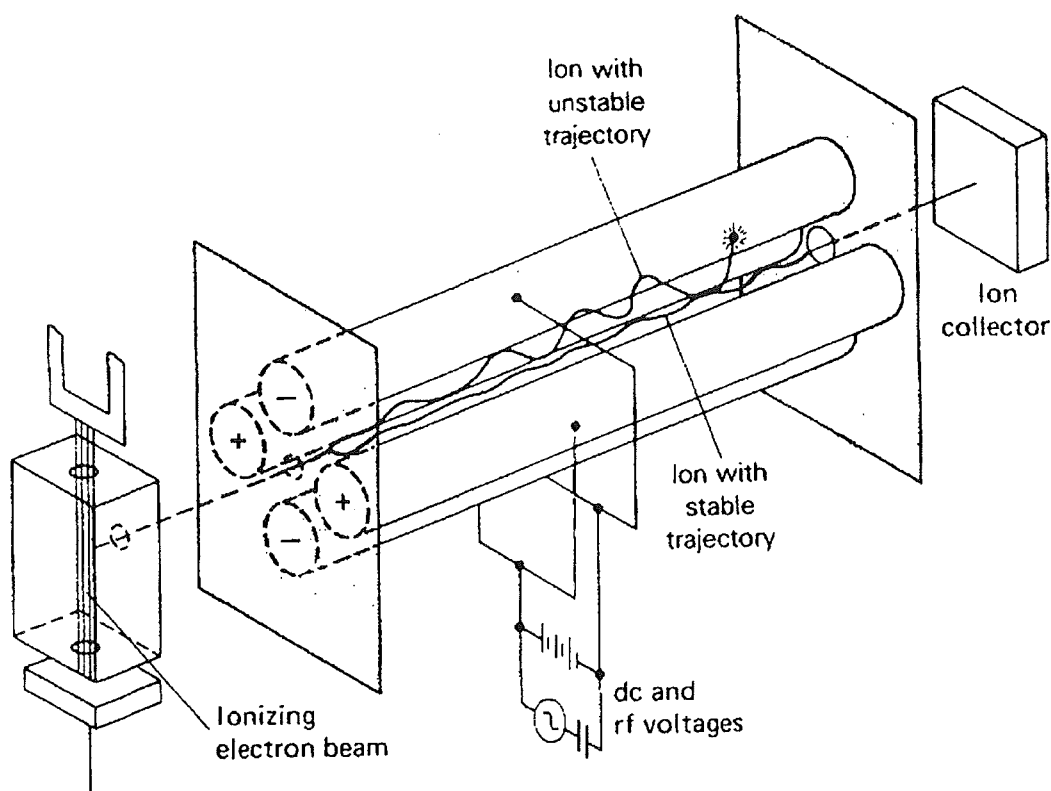


Abbildung 2.5: Grundsätzlicher Aufbau eines Quadrupol-Massenfilters [SKOOG & LEARY, 1992].

Das **Trennsystem** besteht aus vier Metallstäben, die als Elektroden fungieren, wobei die gegenüberliegenden Stäbe elektrisch miteinander verbunden sind, so daß ein Paar an die positive und das andere Paar an die negative Seite einer Gleichstromquelle angeschlossen ist. Zudem wird ein variables Hochfrequenzsignal, das 180 Grad außer Phase ist, mit jedem Paar von Stäben verbunden. Die Ionen, die die Ionenquelle über die Fokussierung verlassen, werden in den Raum zwischen den Stabelektroden beschleunigt und zu masseabhängigen Schwingungen senkrecht zur Achse angeregt. Nur Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses sind in der Lage in einer sinusförmigen Bewegung den Massenfilter zu passieren, während alle anderen auf die Stabelektroden treffen und neutralisiert werden. Die Auflösung eines Quadrupol-Massenspektrometers wird vom Verhältnis von Wechselspannung zu Gleichspannung geprägt und erreicht ein Maximum bei einem Verhältnis von etwa 6 [SKOOG & LEARY, 1992]. Daher werden diese Massenspektrometer bei einem festen Spannungsverhältnis der Gleich- zur Wechselspannung betrieben. Das *Scanning* mit einem Quadrupol-Massenfilter erfolgt durch simultanes steigern der Gleich- und Wechselspannung. Da alle bedeutenden Geräteparameter durch Spannungsänderungen abgestimmt werden, ist es möglich die Optimierung der Gerätefunktion zu automatisieren (*Autotuning*). Dies erfolgt häufig mit Perfluortri-n-butylamin (PFTBA) als Referenzsubstanz [SKOOG & LEARY, 1992].

Zur **Detektion** der Ionen eignen sich der *Faraday-Auffänger* und der *Sekundärelektronenvervielfacher* (SEV). Der SEV ist der weitest verbreitete Detektor und wird auch bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät zur Detektion genutzt. Die kommerziellen SEV erreichen Verstärkungen von bis zu 10^7 . Dies geschieht durch eine Beschichtung der Kathode und der Dynoden mit Cu/Be, wodurch beim Auftreffen energiereicher Elektronen Lawinen von Elektronen emittiert werden, die dann zur nächsten Dynode beschleunigt werden.

2.5 Anreicherung atmosphärischer Spurengase

Die Analyse organischer Spurenstoffe in der Atmosphäre erfordert aufgrund der meist sehr niedrigen Konzentrationen der Spezies einen Anreicherungsschritt, da die Nachweisgrenzen der entsprechenden chromatographischen Detektoren für eine direkte Analyse nicht ausreichend sind. Zur Aufkonzentrierung der atmosphärischen Spurenstoffe bedient man sich häufig der Methoden der Adsorption in Lösungsmitteln (*Solvent scrubbing*), der *kryogenen Anreicherung* (Kondensation bei tiefen Temperaturen) oder der *Adsorption auf festen Sorbentien* [BROWN & PURNELL, 1979; CRISP, 1980; FIGGE ET AL., 1987]. Die Methode der Adsorption in Flüssigkeiten hat aufgrund der Verdünnung des Analyten den großen Nachteil eines Verlustes an Empfindlichkeit. Dies führt dazu, daß die Methode für Analysen im ppbV-Bereich ungeeignet ist [BROWN & PURNELL, 1979]. Im Fall der kryogenen Anreicherung wird die Luftprobe durch ein mit einem Trockeneis-Flüssigkeitsgemisch oder flüssigem Stickstoff gekühltes Rohr geleitet. Zur Vergrößerung der Oberfläche bedient man sich häufig Glasperlen oder Raschig-Ringen. Als nachteilig erweist sich die unvermeidbare Kondensation von Wasserdampf mit dem Analysengemisch, der in mehrfach größeren Mischungsverhältnissen als die Analyten in der Atmosphäre vorliegt. Dies führt speziell bei der Verwendung von Kapillarsäulen zu Problemen bei der gaschromatographischen Analyse [FABBRI ET AL., 1987; RUDOLPH ET AL., 1986]. Desweiteren kommt es beim kryogenen Probensammeln zur Anreicherung von oxidierenden Spezies wie Ozon, Peroxiden und Stickoxiden in der kondensierten Phase, die mit leicht oxidierbaren Analyten, wie Aldehyden oder Terpenen, reagieren können und so zu Substanzverlusten für Analyten dieser Stoffklassen führen können [RUDOLPH ET AL., 1990].

Aufgrund der genannten Problematik liegt ein Hauptaugenmerk auf der Probenanreicherung mittels fester Adsorbentien. Generell kommen traditionelle Sorbentien wie *Aktivkohle*, *graphitisierte Kohlenstoffe*, *Silicagel* und *poröse Polymere* in Betracht.

Die angereicherten Substanzen können auf verschiedene Arten wieder vom Sorbens freigesetzt werden. Zum einen kann die Desorption, wie im Fall der Adsorption auf stark adsorbierenden Aktivkohlen, durch *Flüssig-Extraktion* oder *Dampf-Desorption* herbeigeführt werden und zum anderen, wie im Fall der porösen Polymere und der graphitisierten Kohlenstoffe, durch *direkte thermische Desorption* erfolgen [PELLIZZARI ET AL., 1975]. Die letztere Methode zeichnet sich dadurch aus, daß sie, im Gegensatz zur Flüssig-Extraktion, zeitaufwendige Präparationsschritte und eine erneute Verdünnung

der Analyten, die in verminderter Empfindlichkeit resultiert, vermeidet. Die Umgehung von Extraktionsschritten trägt auch dazu bei, daß die Methode der Thermodesorption relativ leicht automatisierbar ist. Weiterhin ist die Abwesenheit eines großen Lösungsmittelpeaks, bzw. im Fall eines Massenselektiven Detektors die Notwendigkeit der Lösungsmittelausblendung, bei der Thermodesorption von großem Vorteil. Die Methode der Thermodesorption, weist gegenüber der Flüssig-Extraktion allerdings nicht nur Vorteile auf. Sie ist weniger schonend, da sie zu Pyrolyse, Polymerisation und Isomerisierung führen kann, was letztendlich eine verminderte Wiederfindung der adsorbierten Substanzen bedingen kann [PELLIZZARI ET AL., 1975]. Für die Methode der Thermodesorption schränkt sich das Feld der nutzbaren Adsorbentien auf solche ein, die eine nicht zu starke Adsorption, d. h. Chemisorption, aufweisen. Diese läßt sich umgehen, indem eine Kombination poröser Polymere und graphitisierter Kohlenstoffe verwendet wird. Das Sorbens soll einerseits selbst bei großen Probenvolumina eine möglichst große Anzahl an Verbindungen quantitativ sammeln (hohes Retentionsvermögen) und andererseits auch höhersiedende Spezies bei relativ niedrigen Temperaturen wieder freisetzen [CICCIOLI ET AL., 1976]. Weitere Forderungen an das Adsorptionsmedium sind ein gutes Blank-Verhalten, d. h. ein geringes Bluten und ein möglichst geringes Rückhaltevermögen für Wasser. Die vollständige bzw. reproduzierbare Anreicherung aller zu untersuchenden Verbindungen ist Voraussetzung für die Quantifizierung. Die Adsorbensmenge, mit der das Trägerröhrchen befüllt wird, hängt von dem *Durchbruchvolumen* V_D der am wenigsten retardierten Komponente ab. Das Durchbruchvolumen einer Spezies ist eine auf die Adsorbensmasse bezogene Gasmenge, die unter gegebenen Bedingungen durch das Adsorptionsmittel gewandert ist und am Ende des Adsorptionsröhrchens wieder eluiert [FIGGE ET AL., 1987]. Es ist auf verschiedene Weise möglich das Durchbruchvolumen einer Substanz zu bestimmen. Zum einen kann mit Hilfe eines Detektors die Durchbruchzeit t_D der betreffenden Substanz bei bekannter Adsorbensmasse m_A und bekannter Flußrate F bestimmt werden,

$$V_D = \frac{t_D}{m_A} \cdot F \quad (2.12)$$

und zum anderen können zwei Adsorptionsröhrchen in Reihe betrieben werden. Als erreicht gilt das Durchbruchvolumen dann, wenn die Blank-Messung des hinteren Röhrchens aus dem ersten Röhrchen eluierte Substanzen aufweist. Das Durchbruchvolumen ist eine Funktion der Temperatur T , des Drucks P und der Flußgeschwindigkeit F [BROWN & PURNELL, 1979].

Viele verschiedene poröse Polymere und graphitisierte Kohlenstoffe sind als Sorbentien für die Anreicherung organischer Luftinhaltsstoffe von verschiedenen Arbeitsgruppen vorgeschlagen und hinsichtlich ihrer Eignung für spezielle Substanzklassen charakterisiert worden [BROWN & PURNELL, 1979; BUTLER & BURKE, 1976; CRISP, 1980; CICCIOLI ET AL., 1976; FABBRI ET AL., 1987; FIGGE ET AL., 1987; HOFFMANN, 1992; HOLZER ET AL., 1977; JÜTTNER, 1988; MORGAN & BRADLEY, 1989; NÚÑEZ ET AL., 1984; PELLIZZARI ET AL., 1975; RIBA ET AL., 1988; ROTHWEILER ET AL., 1991; STURGES & ELKINS, 1993;

VIDAL-MADJAR ET AL., 1978; WALLING ET AL., 1986]. Unter den porösen Polymeren weit verbreitet sind die Porapak-Serie (Waters Associates Inc.), die Chromosorb-Serie (Manville Corp.), die Tenax-Serie (Enka Research Institute) und die Amberlite XAD-Harze (Rohm und Haas Co.). Bei den graphitisierten Kohlenstoffen finden sich häufig die Carbotrap- (Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA) und die Carbopack-Serien (Supelco, Inc.). Für die Analyse hochsiedender flüchtiger organischer Kohlenwasserstoffe haben sich die Produkte der Tenax-Serie sowie der Carbopack-Serie und das Carbosieve (Supelco, Inc.) besonders bewährt. Die Auswahl des Sorbens ist streng mit der Art der VOC, die gesammelt werden sollen, verknüpft. In dieser Arbeit sollen terpenoide Kohlenwasserstoffe und andere flüchtige organische Verbindungen im Bereich von C₅ bis C₁₅ untersucht werden. Neben dem Blank-Verhalten und der maximalen Desorptionstemperatur sind vor allem die Selektivität und der Einfluß von Wasser auf die Retentionsfähigkeit von Bedeutung. Letzteres ist von Interesse, da in der Expositions-kammer relative Luftfeuchtigkeiten von bis zu 80 % vorherrschen können.

Für die betroffenen Verbindungen eignen sich aus der Tenax-Reihe das Tenax GC oder dessen Weiterentwicklung, das Tenax TA und aus der Carbotrap-Serie das Carbotrap, Carbotrap B und Carbotrap C. Die graphitisierten Kohlenstoffe der Carbotrap-Serie unterscheiden sich untereinander in der spezifischen Oberfläche (Carbotrap 100 m²/g, Carbotrap B 90 m²/g und Carbotrap C 10 m²/g) [FABBRI ET AL., 1987; SUPELCO, 1986] und somit auch im Retentionsvermögen. Carbotrap C weist eine katalytische Aktivität zur Zersetzung von Kohlenwasserstoffen auf und ist daher weniger geeignet [FABBRI ET AL., 1987]. Carbotrap B ist besonders zur Anreicherung hochsiedender unpolarer Substanzen günstig [FIGGE ET AL., 1987] und Carbotrap zeichnet sich durch ein starkes Rückhaltevermögen für C₅ bis C₁₀-Komponenten aus [SUPELCO, 1991]. Die graphitisierten Kohlenstoffe haben eine sehr hohe thermische Belastbarkeit von über 400 °C, liefern hohe Desorptionseffizienzen und ermöglichen, aufgrund des hydrophoben Charakters der Adsorbentien, Probenahmen bei bis zu 83 % relativer Luftfeuchtigkeit ohne Veränderungen der Durchbruchvolumina [FABBRI ET AL., 1987; SUPELCO, 1991]. Das verbesserte Tenax TA, ein Polymer auf Basis von 2,6-Diphenyl-p-Phenylenoxid, ist gegenüber Tenax GC leichter durch Heizen in einem Inertgasstrom zu reinigen und zeigt eine höhere thermische Belastbarkeit (350 °C) bei gleichzeitig verbessertem Hintergrund [ROTHWEILER ET AL., 1991]. Zur weiteren Verbesserung des Blank-Verhaltens kann Tenax einer Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Benzol oder auch Aceton unterworfen werden [HOFFMANN, 1992; HOLZER ET AL., 1977; PELLIZZARI ET AL., 1975]. Die Oberfläche von Tenax ist mit ca. 19 m²/g deutlich kleiner als die des Carbotrap. Ein großer Vorteil von Tenax besteht in der Tatsache, daß es kein Wasser sammelt [CICCIOLI ET AL., 1976; MORGAN & BRADLEY, 1989]. Das Retentionsvermögen des Tenax ist besonders für höhersiedende unpolare Komponenten groß [BUTLER & BURKE, 1976; FIGGE ET AL., 1987]. Um mögliche Verluste der C₅- bis C₇-Fraktion [CICCIOLI ET AL., 1976] beim Sammeln mit Tenax zu vermeiden, empfiehlt sich der Einsatz von Röhrchen, die neben Tenax TA ein weiteres Adsorbens enthalten. Als besonders effizient bietet sich die

Möglichkeit der Kombination von Tenax TA mit Carbotrap oder Carbotrap B zur quantitativen Adsorption-Desorption von C₅- bis C₁₅-Komponenten [HOFFMANN, 1992].

Da die Desorption von Adsorbermaterialien über ein längeres Zeitintervall erfolgen kann, ist es nötig, die Substanzen vor der Aufgabe auf die Trennsäule zu fokussieren, um Peakverbreiterungen zu vermeiden. Ein scharfes Aufgabeprofil erreicht man durch eine sogenannte Zwischenfokussierung. Die eluierten Substanzen werden dort in einem kleinen Volumen kryogen und/oder adsorptiv gesammelt und anschließend wird die Zwischenfokussierung sehr schnell erhitzt.

3 Beschreibung des GC-MS-Systems

Das in dieser Arbeit verwendete Analysensystem besteht aus einem Gaschromatographen (HP 5890 Serie II, Hewlett-Packard, Waldbronn, D), einem Massenselektiven Detektor (HP 5972, Hewlett-Packard) und einem temperaturprogrammierbaren Split-Splitlos-Injektor (KAS 3, Gerstel GmbH, Mülheim an der Ruhr, D) sowie einer Thermodesorptionseinheit (TDS 2, Gerstel GmbH). Das Analysengerät ist so konzipiert, daß mit einem 6-Wegeventil (Vici, Valco Europe, Schenk, CH) und einem Massenflußregler (MFC 1, Gerstel GmbH) automatisiert Luftproben im TDS adsorbiert und anschließend wieder desorbiert werden können.

Zur Injektion flüssiger Proben steht ein septumfreier Aufgabekopf (SFK, Gerstel GmbH) zur Verfügung, der nach Abnahme des TDS und der integrierten Ventilschaltung auf das KAS geschraubt werden kann. Die Steuerung des gesamten Systems übernimmt ein Personal Computer, der die Massenspektren aufarbeitet und eine Nachbearbeitung der Daten erlaubt.

3.1 Aufbau und Meßprinzip des Analysensystems

Die Trennsäule mündet auf der Injektorseite in den temperaturprogrammierbaren Split-Splitlos-Injektor (KAS). Dieser kann sowohl als Injektor als auch, in Verbindung mit der Thermodesorptionseinheit TDS, als Zwischenfokussierung betrieben werden. Zur flüssigen Aufnahme von Proben mit einer Mikroliterspritze wird ein septumfreier Aufgabekopf auf das KAS geschraubt. Das KAS kann kurzzeitig als Warminjektor bei Temperaturen bis 150 °C betrieben werden, wird aber in der Regel als Kaltaufgabesystem genutzt. Dies bietet den Vorteil Verdampfungen flüchtiger Komponenten aus der Spritzennadel zu unterdrücken oder auch thermolabile Substanzen schonend auf die Kapillarsäule zu überführen. Der Injektor wird über ein Peltierelement vor Überhitzung durch den Ofen des GC geschützt und kann mit flüssigem Stickstoff bis auf -150 °C gekühlt werden. Zur optimalen Anpassung an verschiedene Applikationen ist das Wechseln des Glasverdampferrohres (Liners) im KAS möglich. Dies bietet die Möglichkeit, z. B. durch Füllen des Liners mit silanisierter Glaswolle oder einem Adsorbens, die Oberfläche zu vergrößern und gleichzeitig das Totvolumen zu verringern. Die Freisetzung der angereicherten Substanzen kann mit linearen Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 0,5 und 12 °C/s und zwei Temperaturplateaus bis zu einer Endtemperatur von 350 °C erfolgen. Das Aufgabesystem ermöglicht über eine Hinterdruckregelung die unabhängige Wahl von Säulenvordruck und Splitfluß. Die Steuerung der Systemzustände Split-Splitlos übernimmt ein separates Kontrollgerät (Controller 505, Gerstel GmbH).

Die Thermodesorptionseinheit TDS ist mit dem zusätzlichen 6-Wegeventil so konzipiert, daß automatisiert Inhaltsstoffe von Luftproben bei einer frei wählbaren Temperatur (Kühlung mit flüssigem Stickstoff) auf austauschbaren Adsorptionsröhrchen im TDS

angereichert werden können, die dann durch Schalten des Ventils mit dem Trägergas in die Zwischenfokussierung desorbiert werden.

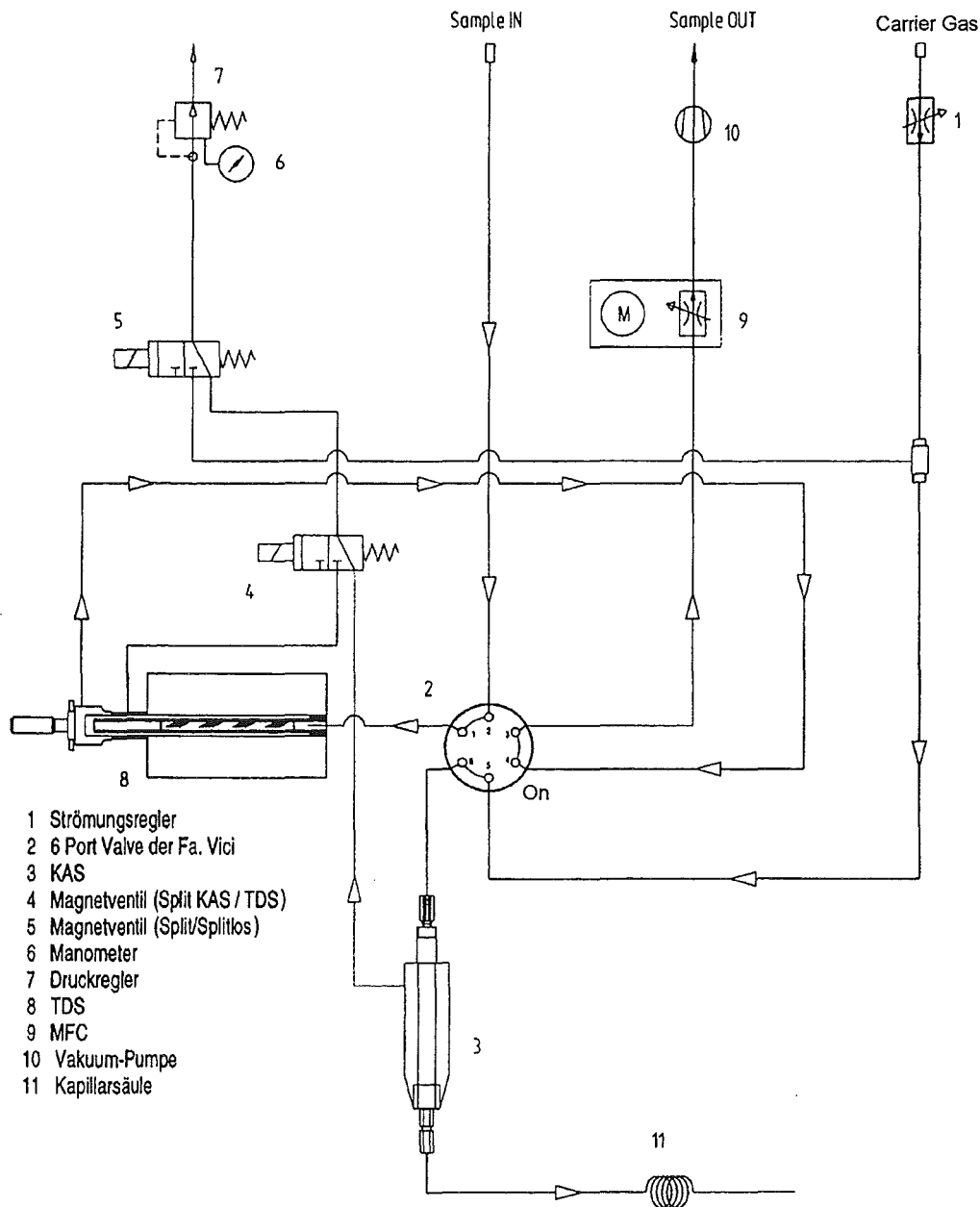


Abbildung 3.1: Strömungsschema für die Anreicherung und Desorption mit dem Analysensystem. Die Modi Anreicherung und Desorption werden über das Schalten des Ventils bestimmt, das die Probenleitung (Sample In) entweder mit dem TDS oder der Vakuumpumpe (Sample Out) verbindet und dabei auch den Fluß des Trägergases steuert [GERSTEL, 1995].

Ist das 6-Wegeventil in Stellung On fließt Probe über das Adsorptionsröhrchen, wobei das TDS splitlos geschaltet ist. Dazu wird mit einer Membranvakuumpumpe (Typ MZ 2, Vacuubrand GmbH & Co., Wertheim, D) über einen Massenflußregler (MFC 1) Vakuum an der Sample Out-Leitung gezogen. Um die Trägergasversorgung der Trennsäule während der Anreicherung zu gewährleisten, fließt über das Ventil He (Qualität 6.0,

Messer Griesheim GmbH, Krefeld, D) durch das KAS auf die Kapillarsäule. Das Trägergas wird zur Nachreinigung über eine Falle geleitet, die Wasser und andere Verunreinigungen abtrennt (Big Trap, Chemical Research Supplies, Addison, IL, USA). Diese Falle ist je zur Hälfte mit Silica-Gel und einem Molsieb gefüllt. Nach einer frei wählbaren Anreicherungszeit schaltet das 6-Wegeventil auf Off. In dieser Ventilstellung wird das ständige Spülen der Probenleitung garantiert, da Sample In mit Sample Out verbunden wird. Das TDS gestattet die Desorption der adsorbierten Komponenten mit Heizraten von maximal 60 °C/min und zwei Temperaturplateaus bis zu einer Endtemperatur von 350 °C. Das Trägergas spült die desorbierten Komponenten bei geschlossenem TDS-Split mit einem wählbaren Fluß über den beheizten Ventilraum durch eine Transferkapillare (desaktivierte Fused-Silica-Kapillare, Innendurchmesser 0,32 mm) in die Zwischenfokussierung. Das KAS ist im Modus Split und reichert die desorbierten Substanzen kryogen und/oder adsorptiv im Glasverdampferrohr an.

Die Temperatur der Kapillarsäule wird von einem Ofen reguliert. Die Ofentemperatur ist von etwa 7 °C über Raumtemperatur bis 450 °C variabel und kann in drei Phasen mit Raten von maximal 70 °C/min verändert werden. Der Gaschromatograph ist mit dem Massenselektiven Detektor (MSD) direkt gekoppelt. Ein beheiztes Interface führt die Kapillartrennsäule aus dem Ofen direkt in eine Elektronenstoß-Ionenquelle, deren Temperatur gleichzeitig über die Temperatur des Interfaces (typischerweise 250 - 300 °C) geregelt wird. Das zum Betrieb des Detektors benötigte Hochvakuum wird zweistufig über eine Ölpumpe und Öldiffusionspumpe (beide Edwards High Vacuum, Sussex, E) erzeugt. Der Druck wird auf typischerweise unter 30 mPa vermindert und erlaubt Trägergasflüsse von bis zu 2 mL/min. Das Vakuum kann mit Hilfe eines zusätzlichen Meßgerätes (Hewlett-Packard), das an die Ionisationsmeßröhre angeschlossen wird, ermittelt werden. Die in der Ionenquelle erzeugten positiv geladenen Fragmente werden vom Repeller abgestoßen und über ein Linsensystem in den Quadrupol-Massenfilter beschleunigt. Die Ionen, die zu einer gegebenen Zeit den Massenfilter durchlaufen können, werden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Verstärkung 10^5) detektiert. Das Massenspektrometer weist verschiedene Anzeigemodi auf, die sich in zwei Klassen einteilen lassen. Dies sind zum einen die Echt-Zeit-Anzeige auf dem Bildschirm und zum anderen die, durch den Computer rekonstruierte, Anzeigeform nach Beendigung der Datenaufnahme. Für beide Klassen kann erneut gewählt werden, ob der *Totalionenstrom* (TIC), ein Plot aus der Summe aller Ionenströme als Funktion der Zeit, oder ein *selektiver Ionenstrom* eines Einzelnen oder einiger weniger Massenzahlen (SIM = Selected Ion Monitoring), ein Plot für ein Ion oder die Summe einiger weniger Ionen, angezeigt werden soll. Bei der Aufnahme im SIM-Modus verzichtet man auf fortlaufend wiederholte Registrierung der gesamten Massenspektren zu Gunsten eines schnellen Ab tastens weniger Nominalmassen, was mit einem Empfindlichkeitsgewinn einhergeht [SKOOG & LEARY, 1992].

Der detektierbare Massenbereich des HP 5972 beträgt m/z 1,2 bis 700 und kann während eines Chromatogramms im Scan-Modus für drei Gruppen unabhängig gewählt werden. Im Selected Ion Monitoring-Modus (SIM) können bis zu 50 Gruppen von Ionen definiert

werden, die detektiert werden sollen. Die Software erlaubt, neben der Definition der Gruppen und Ionen in den Gruppen, die Wahl einer Detektionszeit der einzelnen Ionen (Dwell-Zeit) und in Abhängigkeit dieser einer Zyklus-Zeit, welche die Dauer der Detektion der Gruppe beschreibt. Die Dauer der Detektion einzelner Ionen sollte für eine Gruppe von bis zu drei Ionen 100 ms betragen. Für mehr Ionen pro Gruppe muß sie verringert werden, um eine ausreichende Anzahl Datenpunkte je Peak zu erhalten. Um einheitliche Zyklus-Zeiten von etwa drei Zyklen pro Sekunde zu erreichen, können die Dwell-Zeiten entsprechend der Anzahl der Ionen in der Gruppe angepaßt werden. Der HP 5972 bietet einen weiteren Modus der Datenaufnahme, das True Total Ion Monitoring (TTI). Dieser Modus bietet die Möglichkeit ein einzelnes Signal von allen Ionen, die zu einer gegebenen Zeit den Detektor erreichen, zu erhalten. Dies geschieht in der Weise, daß der Quadrupol nicht als Massenfilter genutzt wird, sondern nur die Trajektorien wählbarer kleiner Massen destabilisiert (Low Mass Cut Off). Alle anderen Fragmente passieren den Quadrupol und treffen auf den Sekundärelektronenvervielfacher. Der MSD erzeugt dann ein Signal ähnlich einem FID und liefert so eine höhere Empfindlichkeit als im Scan-Modus, wobei aber die Möglichkeit der Substanzidentifizierung anhand des Massenspektrums verlorenggeht. Die Identifizierung von Substanzen erfolgt einerseits über eine Einkreisung der Substanzklasse anhand der Fragmentierungsmuster sowie der Isotopenverteilungen und der molaren Masse des Analyten und andererseits über den Vergleich des erhaltenen Massenspektrums mit einer Spektrenbibliothek mit 74000 Einträgen vom NIST (National Institute for Standards and Technology). Das Tuning des Detektors kann mit PFTBA (**P**erfluorotri-**n**-butylamin), das im Dampfraum über einem integrierten Behälter abgenommen werden kann, in verschiedener Weise erfolgen. Da in der vorliegenden Arbeit nie der gesamte Massenbereich des Detektors genutzt wurde, wurde der Massenfilter stets so getunt, daß eine hohe Empfindlichkeit im unteren Massenbereich erzielt wurde.

Die Tabelle auf der folgenden Seite zeigt den Ablauf eines Adsorptions-Desorptions-Zyklus, im folgenden als Methode bezeichnet.

3.1 Aufbau und Meßprinzip des Analysensystems

Tabelle 3.1: Versuchsablauf für die Adsorption-Desorption mit dem beschriebenen Analysensystem.

Systemzustand	TDS	KAS	HP 5890 Serie II
Von Standby nach Bereit	TDS kühlt auf Anfangstemperatur.	KAS kühlt auf Anfangstemperatur.	GC kühlt auf Anfangstemperatur.
Bereit und Start der Anreicherung	TDS hält die Anfangstemperatur.	KAS hält die Anfangstemperatur	GC schaltet Ventil in Stellung On und hält die Anfangstemperatur.
Ende der Anreicherungszeit			GC schaltet Ventil in Stellung Off und hält die Anfangstemperatur.
Austreiben der Luft aus dem System			GC hält die Anfangstemperatur
Start der Desorption	Ist der TDS-Aufgabemodus Split gewählt, schaltet das Magnetventil Split KAS/TDS von KAS-Split auf TDS-Split um und das TDS beginnt mit der programmierten Rate aufzuheizen und hält die Desorptionstemperatur bis zum Endzeitpunkt der Desorption konstant.	Das KAS führt sein Temperaturprogramm aus. Die Überführung der Probe auf die Kapillarsäule erfolgt je nach KAS-Aufgabemodus im Split oder Splitlos (Magnetventil Split/Splitlos).	GC führt sein Temperaturprogramm aus.
Ende der Desorption	TDS kühlt auf Anfangstemperatur ab.		
Start des KAS und des GC	Ist der TDS-Aufgabemodus Split gewählt, schaltet das Magnetventil Split KAS/TDS auf KAS-Split zurück. Die Kühlung wird ausgeschaltet und das TDS-System geht auf Standby über.		
Ende des KAS-Run's	TDS steht auf Standby	KAS kühlt durch die Peltierkühlung in Richtung Anfangstemperatur ab.	GC kühlt auf Anfangstemperatur ab.
Ende des GC-Run's	TDS kühlt auf Anfangstemperatur ab.	KAS kühlt auf Anfangstemperatur ab.	

4 Experimente zur Flüssiginjektion

Zunächst wurden die gaschromatographischen Bedingungen in Hinblick auf die Trennleistung optimiert. In diesem Zusammenhang sind die Wahl einer geeigneten Trennsäule, die Optimierung der Trägergasgeschwindigkeit und des Temperaturprogrammes sowie der Injektionsbedingungen zu nennen. Zu bewerten sind das Auflösungsvermögen des Gerätes sowie die Peakform. Die Peaks sollen möglichst symmetrisch sein und kein Fronting oder Tailing aufweisen. Desweiteren soll die Peakbreite möglichst gering sein. Anschließend an die Optimierung der Trennung und der Injektionsbedingungen mit dem Kaltaufgabesystem sollen für die verschiedenen Substanzen Kalibrationen zur Ermittlung der Empfindlichkeit (Steigung der Kalibrationsgeraden) und Nachweisgrenze für verschiedene Detektormodi (Massenscan, SIM, TTI) durchgeführt werden.

Da es sich bei den zu untersuchenden VOC um ein komplexes Gemisch von Alkanen, Alkenen, Aldehyden und auch Ketonen und Alkoholen handelt, wird eine gewählte Trennsäule stets einen Kompromiß darstellen. Im Vordergrund dieser Arbeit stehen allerdings Terpene und terpenoide Kohlenwasserstoffe. Das Hauptaugenmerk liegt daher auf der breiten Palette der Monoterpene und einiger Sesquiterpene. Bei den Terpenen ergibt sich das Problem, daß neben den reinen Konstitutionsisomeren noch eine Vielzahl von Stereoisomeren existiert, die auch nur zum Teil kommerziell erworben werden können. Für die Flüssiginjektion wurden neben dieser Substanzgruppe noch einige andere biogen emittierte Spurenstoffe ausgewählt.

Da die Empfindlichkeit eines Quadrupol-Massenfilters weder über den gesamten Massenbereich noch zeitlich konstant ist, bietet sich der Einsatz eines internen Standards (ISTD) an. Der ISTD sollte möglichst zur gleichen Verbindungsklasse wie die detektierten Substanzen gehören, um ähnliche Fragmentierungen und Empfindlichkeiten aufzuweisen. Da kein Terpen bekannt ist, das gesichert nicht biogen emittiert wird, muß auf eine andere Substanzklasse ausgewichen werden. Hier sind die Alkane, die sehr typische Fragmentierungsmuster aufweisen, auf ihre Eignung in dieser Funktion zu überprüfen.

Die folgende Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die ausgewählten Substanzen sowie ihre Schmelz- (mp) und Siedepunkte (bp). Als Lösungsmittel für die Flüssig-Standards wurde n-Hexan (p. a., Merck, Darmstadt, D) gewählt.

Tabelle 4.1: Substanzen zur Optimierung der Flüssiginjektion in Reihenfolge der erhaltenen Retentionszeiten sowie einige ihrer physikalischen Eigenschaften.

Substanz	Formel	CAS-Nummer	M [g/mol]	bp [°C]	mp [°C]
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	142-82-5	100,21	98	- 90
Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	66-25-1	100,16	119-124	----
trans-2-Hexen-1-al	C ₆ H ₁₀ O	6728-26-3	98,15	146-149	----
(Z)-3-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	928-96-1	100,16	156-157	----
Tricyclen	C ₁₀ H ₁₆	508-32-7	136,24	----	64-66
(±)-α-Pinen	C ₁₀ H ₁₆	2437-95-8	136,24	155-156	----
Camphen	C ₁₀ H ₁₆	5794-03-6	136,24	----	35-38
(+)-Sabinen	C ₁₀ H ₁₆	2009-00-9	136,24	163-164	----
(1S)-(-)-β-Pinen	C ₁₀ H ₁₆	18172-67-3	136,24	165-167	- 61
Myrcen	C ₁₀ H ₁₆	123-35-3	136,24	167	----
n-Decan	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	142,29	173-174	----
(R)-(-)-α-Phellandren	C ₁₀ H ₁₆	4221-98-1	136,24	171-174	----
(+)-3-Caren	C ₁₀ H ₁₆	13466-78-9	136,24	170-172	----
(R)-(+)-Limonen	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	136,24	175-176	----
Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	470-82-6	154,25	175-179	----
γ-Terpinen	C ₁₀ H ₁₆	99-85-4	136,24	182	----
n-Undecan	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	156,31	195-196	- 26
Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	142,24	185	----
n-Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	170,34	214-216	- 12
Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	112-31-2	156,27	207-209	----
(1S)-(-)-Verbenon	C ₁₀ H ₁₄ O	1196-01-6	150,22	227-228	----
n-Tridecan	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	184,37	235-236	- 5,5
n-Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	198,40	252-253	6
(-)-α-Cedren	C ₁₅ H ₂₄	469-61-4	204,36	262	----
(-)-trans-Caryophyllen	C ₁₅ H ₂₄	87-44-5	204,36	262-264	----
α-Humulen	C ₁₅ H ₂₄	6753-98-6	204,36	266-268	----
n-Pentadecan	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	212,42	268-270	8,5-10

Eine Auflistung der systematischen Substanznamen findet sich im Anhang

4.1 Auswahl der Trennsäule

Aufgrund der nur mäßigen Polarität der zu untersuchenden Substanzen empfiehlt sich der Einsatz einer weitgehend unpolaren Kapillarsäule. In Frage kommen somit hauptsächlich Säulen auf Methyl- und Phenylpolysiloxan-Basis. Dies wären z. B. Phasen mit 100 % Dimethylpolysiloxan oder 5 % Diphenyl- und 95 % Dimethylpolysiloxan. Beim Einsatz unpolarer Trennsäulen korrelieren die Retentionszeiten der Substanzen im wesentlichen mit ihren Siedepunkten (s. Tabelle 4.1). Weitergehende Einschränkungen zur Auswahl der Kapillarsäule ergeben sich aus instrumentellen Erwägungen. So erfordert ein empfindlicher und verschmutzungsanfälliger Detektor, wie der verwendete Massenselektive Detektor (MSD), ein geringes Säulenbluten, was direkt die Auswahl der Filmdicke der stationären Phase beeinflusst. Desweiteren ist der Innendurchmesser der Säule wenig variabel, da die direkte Kopplung des MSD mit dem Gaschromatographen nur einen Fluß

4.2 Optimierung des Temperaturprogramms und der Trägergasgeschwindigkeit für die Restek RTX-5-Kapillartrennsäule

von maximal 2 mL/min erlaubt. Folgende FSOT-Kapillartrennsäulen wurden zur Optimierung der Trennleistung ausgewählt:

Tabelle 4.2: Ausgewählte Kapillartrennsäulen zur Optimierung der Trennung terpenoider atmosphärischer Spurenstoffe.

Hersteller	Typ	Länge [m]	Innendurchmesser [mm]	Filmdicke [µm]
Hewlett-Packard	HP-5MS	30	0,25	0,25
J&W Fisons	DB-5MS	30	0,25	1,00
J&W Fisons	DB-5MS	50	0,20	0,33
Restek	RTX-5	30	0,25	0,50

Die hier aufgelisteten Trennsäulen weisen alle Phasen auf der Basis von 5 % Diphenyl- und 95 % Dimethylpolysiloxan auf. Säulen mit dem Zusatz MS in der Typenbezeichnung sind speziell behandelt, um das Säulenbluten zu minimieren. Diese Behandlung bewirkt aber auch Unterschiede in der Selektivität der Phasen. Die zunächst verwendete HP-5MS-Säule erwies sich als unzureichend selektiv und lieferte eine unzulängliche Trennung im Bereich der Monoterpe. Speziell traten Probleme bei den Paaren Sabinen/ β -Pinen und Limonen/Eucalyptol auf, was sich auch anhand der ähnlichen Siedepunkte nachvollziehen läßt. Die erreichten Auflösungen für die Paare waren bei allen erstellten Temperaturprogrammen und mittleren Wanderungsgeschwindigkeiten der mobilen Phase deutlich kleiner als Eins. Experimente zur Verbesserung der Trennung mit einer DB-5MS-Säule, mit einer deutlich größeren Filmdicke (1 µm) bei gleicher Länge und gleichem Innendurchmesser, scheiterten. Diese Phase weist eine andere Selektivität auf, was auch dazu führte, daß sich die Elutionsreihenfolge einiger Substanzen veränderte. Im Bereich der Monoterpe konnte die Trennung zwar so verbessert werden, daß die Auflösungen etwa Eins wurden doch war es nicht möglich, die Sesquiterpene α -Cedren und trans-Caryophyllen auch nur ansatzweise zu trennen. Dieses Ergebnis konnte auch zum einen durch Verwendung einer DB-5MS-Säule mit größerer Trennstufenzahl (50 m Länge) bei verminderter Filmdicke (0,33 µm) und einem Innendurchmesser von 0,20 mm, und zum anderen durch Injektion der entsprechenden Verbindungen allein (gelöst in n-Hexan) verifiziert werden. Selbst bei isothermem Betrieb der Kapillarsäule bei der Elutionstemperatur der beiden Sesquiterpene war nur ein Peak zu beobachten. Der Einsatz einer ähnlichen Phase mit veränderter Selektivität (Restek RTX-5), erwies sich schließlich als insgesamt zufriedenstellend. Allerdings bleibt die Problematik der Auflösung speziell bei dem Paar trans-2-Hexen-1-ol/(Z)-3-Hexen-1-ol erhalten.

4.2 Optimierung des Temperaturprogramms und der Trägergasgeschwindigkeit für die Restek RTX-5-Kapillartrennsäule

Zur Optimierung der Trennung über das Temperaturprogramm und die Trägergasgeschwindigkeit wurden die Temperatur des Interfaces zum Massenselektiven Detektor, die Detektionsbedingungen sowie die Injektionsbedingungen konstant gehalten:

Kaltaufgabesystem:

Starttemperatur 40 °C, Heizrate 12 °C/s, Endtemperatur 250 °C,

Haltezeit 3 min, Splitlos-Zeit 1 min, Splitverhältnis 35:1

GC-Interface Temperatur: 280 °CMassenselektiver Detektor:

Temperatur der Ionenquelle ca. 170 °C, Scan-Bereich m/z 30 - 260,

3 Scans/s

Nach van Deemter (s. Abbildung 2.2) liegt die optimale lineare Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase für Helium im Bereich von 20 bis 30 cm/s [DECKER & SPILKIN, 1993]. Dementsprechend wurde der Säulenkopfdruck zwischen 6 und $9 \cdot 10^4$ Pa variiert. Da der Gaschromatograph nicht mit einer Ofenkühlung ausgestattet ist, waren Anfangstemperaturen unter 35 °C nicht erreichbar. Tabelle 4.3 zeigt die zur Optimierung der Trennung verwendeten Temperaturprogramme und Säulenkopfdrucke.

Tabelle 4.3: Temperaturprogramme zur Optimierung der Trennung mit der RTX-5-Kapillarsäule.

Starttemperatur [°C]	Haltezeit [min]	Säulenkopfdruck [10^4 Pa]	Heizrate 1 [°C/min]	Endtemperatur 1 [°C]	Haltezeit 1 [min]	Heizrate 2 [°C/min]	Endtemperatur 2 [°C]	Haltezeit 2 [min]	Heizrate 3 [°C/min]	Endtemperatur 3 [°C]
40	1	0,6	10	250	5	---	---	---	---	---
35	1	0,6	5	100	---	10	250	---	---	---
35	1	0,8	5	100	---	10	250	---	---	---
40	1	0,8	5	110	---	7,5	230	---	---	---
40	1	0,8	5	100	---	7,5	160	---	5	230
40	3	0,8	5	200	5	---	---	---	---	---
40	1	0,75	5	80	3	5	170	5	---	---
40	1	0,75	5	90	3	5	170	5	---	---
40	1	0,9	5	80	5	5	170	5	---	---
40	1	0,75	5	80	5	5	170	4	---	---

Temperaturprogramme mit Heizraten größer 5 °C/min zeigten unzureichende Auflösungen vor allem für die Sesquiterpene α -Cedren und trans-Caryophyllen. Gute Auflösungen für alle problematischen Paare, außer trans-2-Hexen-1-al und (Z)-3-Hexen-1-ol, wurden erst durch Aufheizraten von 5 °C/min und ein Temperaturplateau bei 80 °C realisiert. Der optimale Trägergasfluß wurde mit einem Säulenkopfdruck von $7,5 \cdot 10^4$ Pa erreicht. Die Auflösungen für die kritischen Paare betragen dann:

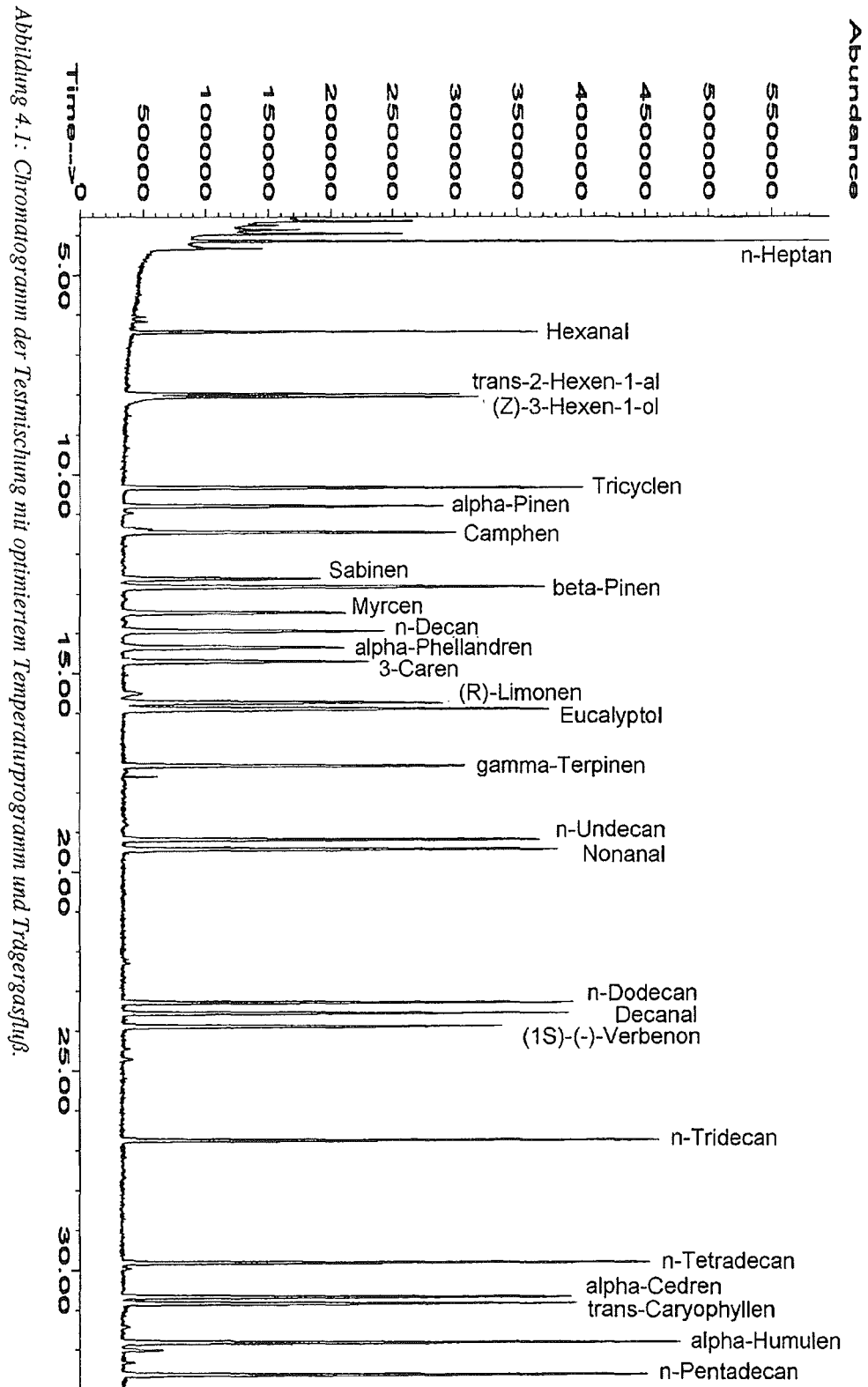
Hexenal/Hexenol: 0,5

Sabinen/ β -Pinen: 1,2

Limonen/Eucalyptol: 0,9

 α -Cedren/trans-Caryophyllen: 1,0

Bessere Auflösungen für Hexenal und Hexenol ließen sich mit der getesteten unpolaren Trennsäule nicht erzielen. Folgende Abbildung zeigt ein Chromatogramm nach Optimierung der Parameter.



4.3 Optimierung der Injektionsbedingungen

Da es sich bei dem Split-Splitlos-Injektor um ein temperaturprogrammierbares Kaltaufgabesystem handelt, ist eine vielfältige Variation der Parameter in Hinblick auf bestmögliche Peakform und quantitative, zerstörungsfreie Aufgabe der Probe auf die Trennsäule möglich. Variabel sind die Anfangstemperatur, zwei Heizraten und Temperaturplateaus sowie die Endtemperatur und das Glasverdampferrohr. Als Liner wurde für die Flüssiginjektion ein Glasverdampferrohr mit Verwirbelungseinstichen gewählt, da sich ein mit silanisierter Glaswolle gefüllter Liner als unbrauchbar erwies. Auf der silanierten Glaswolle reichern sich hochsiedende Verunreinigungen des Lösungsmittels an, die nur langsam wieder freigegeben werden.

Bei der Variation der Injektionsbedingungen wurden die GC- und MS-Parameter konstant gehalten:

Gaschromatograph:

Temperaturprogramm: 40 °C, 1 min, 5 °C/min, 80 °C, 5 min, 5 °C/min, 170 °C, 1 min, 10 °C/min, 200 °C

Säulenkopfdruck: $7,5 \cdot 10^4$ Pa

GC-Interface Temperatur: 280 °C

Massenselektiver Detektor:

Temperatur der Ionenquelle ca. 170 °C, Scan-Bereich m/z 30 - 260, 3 Scans/s

Es soll eine möglichst schonende und effiziente Methode der Probenaufgabe auf die Trennsäule gefunden werden. Die untersuchten Parameter sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Die von Zeile zu Zeile variierten Parameter sind fett gedruckt.

Tabelle 4.4: Temperaturprogrammierung des Kaltaufgabesystems zur Optimierung der Injektionsbedingungen.

Versuch	Starttemperatur [°C]	Heizrate 1 [°C/min]	Endtemperatur 1 [°C]	Haltezeit 1 [min]	Heizrate 2 [°C/min]	Endtemperatur 2 [°C]	Haltezeit 2 [min]
01	40	10	280	3	----	----	----
02	-150	10	280	3	----	----	----
03	-100	10	280	3	----	----	----
04	-50	10	280	3	----	----	----
05	0	10	280	3	----	----	----
06	0	12	280	3	----	----	----
07	0	8	280	3	----	----	----
08	0	6	280	3	----	----	----
09	0	12	300	3	----	----	----
10	0	12	250	3	----	----	----
11	0	12	200	3	----	----	----
12	0	6	120	0,01	12	250	3
13	0	10	150	0,30	12	250	3

Das Splitverhältnis von 35 : 1 und die Splitlos-Zeit von 1 min wurden hier nicht variiert, da ihr Einfluß auf die Wiederfindung als gering einzuschätzen ist. Es wurde jeweils 1 µL einer Lösung, die etwa 2 ng/µL jeder Substanz in n-Hexan (p. a.) gelöst enthielt, mit einer 10 µL Hamilton-Kapillarspritze (Gerstel GmbH) über den septumfreien Aufgabekopf injiziert.

Als Maß für die Güte der Injektionsbedingungen wurde die Summe der erhaltenen Flächeneinheiten aller Substanzen verwendet. Die Ergebnisse der Veränderung der Injektionsbedingungen stellt Abbildung 4.2 anhand von sechs Substanzen, die repräsentativ über den Bereich der Retentionszeiten verteilt und zum Teil empfindlich in bezug auf Zerfall oder Umlagerung sind, dar. Die Auftragung wurde so gewählt, daß die erhaltenen Flächeneinheiten der jeweiligen Substanz für einen Versuch prozentual zum Mittelwert dieser Substanz über alle Versuche dargestellt wurden.

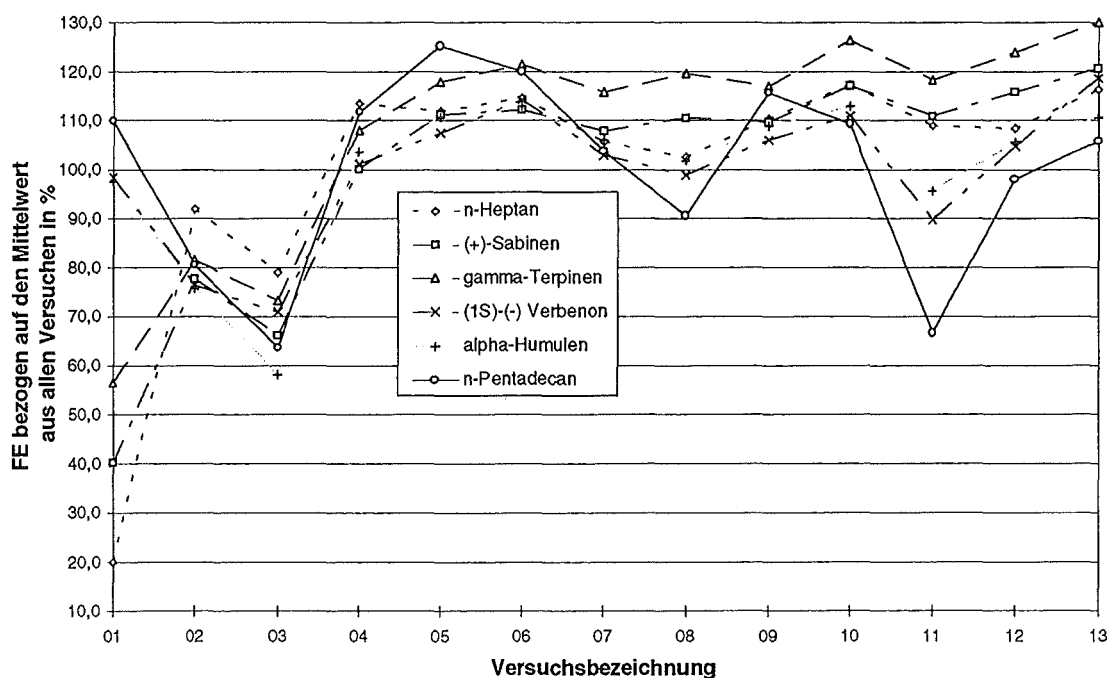


Abbildung 4.2: Ergebnisse der Optimierung der Injektionsbedingungen anhand sechs ausgewählter Substanzen. Die Flächeneinheiten sind prozentual zum Mittelwert der jeweiligen Substanz über alle Versuche aufgetragen (Bedingungen s. Tabelle 4.4).

Es zeigte sich, daß die ideale Heizrate bei 10 bis 12 °C/min liegt und daß die Einführung eines Temperaturplateaus keinen großen Einfluß hat. Die Endtemperatur sollte nicht unter 250 °C gewählt werden; die optimale Starttemperatur liegt bei 0 °C. Eine Senkung der Starttemperatur unter den Gefrierpunkt führt hingegen zu einer Verschlechterung. Die Basisbreiten der Peaks liegen nach Optimierung der Injektionsbedingungen zwischen 4 und maximal 13 s. Dies bedeutet, daß pro min etwa fünf Peaks detektiert werden können, was als sehr gut einzuschätzen ist.

4.4 Überprüfung der Reinheit der Kalibrationssubstanzen

Um Zersetzungen und Isomerisierungen der Substanzen bei den Injektionsbedingungen auszuschließen bzw. Verunreinigungen in den Standards zu erkennen, wurden die zur Kalibration vorgesehenen Verbindungen einzeln in n-Hexan (p. a.) gelöst und injiziert. Über den Vergleich mit der Spektrenbibliothek konnten alle Verbindungen mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit identifiziert werden, was Zersetzungen und Isomerisierungen ausschließt. Desweiteren konnten in den Standards keine Verunreinigungen mit Anteilen von mehr als 2 bis 5 % nachgewiesen werden, die nicht auch im Blank des Lösungsmittels zu finden waren. Um die Identifizierung der Substanzen unter den Meßbedingungen dieses Quadrupol-Massenspektrometers zu erleichtern und die Suchzeit in der Spektrenbibliothek zu verkürzen, wurde bei den Injektionen der reinen Standard-Lösungen die Möglichkeit genutzt, eine Benutzer-Spektrenbibliothek anzulegen. Dies geschah, da die Spektrenbibliothek Einträge enthält, die auf verschiedenen Geräten gemessen sind, so daß sich auch die Fragmentierungen unterscheiden können.

4.5 Ermittlung der Reproduzierbarkeit im Massenscan- und SIM-Modus

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeiten über den Totalionenstrom im Massenscan- (Scan-Bereich m/z 30 - 260, 3 Scans/s) und SIM-Modus (die Auswahl der Fragment-Ionen wird später erläutert, s. Tabelle 4.8) wurde jeweils 1 μL eines Kalibrationsstandards, der etwa je 2,4 ng der Substanzen pro μL Lösung enthält, neun Mal hintereinander unter identischen Bedingungen injiziert. Die Ermittlung der Flächeneinheiten der chromatographischen Peaks aller Substanzen erfolgte mit zwei in der Software zur Verfügung stehenden Integratoren, dem ChemStation- und dem RTE-Integrator. Die beiden Integratoren unterscheiden sich durch den Algorithmus und liefern unterschiedliche Zahlenwerte für identische Flächen. Die erhaltenen Flächeneinheiten beider Integratoren wurden für die neun Messungen statistisch behandelt. Die Reproduzierbarkeit ergibt sich als Variationskoeffizient (s_r), d. h. als prozentuale Abweichung der Standardabweichung (s) einer Stichprobe vom arithmetischen Mittelwert (\bar{x}).

Für die untersuchten Substanzen sind die Reproduzierbarkeiten, wie sie für beide Integratoren im Scan- und SIM-Modus ermittelt wurden, in der folgenden Tabelle 4.5 zusammengestellt.

Da der Scan-Modus mit einer anderen Testlösung, die weniger Substanzen enthielt, untersucht wurde als der SIM-Modus, fehlen vereinzelte Werte in der Tabelle. Anhand der, im nächsten Kapitel beschriebenen Kalibrationen läßt sich aber zeigen, daß die Reproduzierbarkeiten im Scan-Modus auch für die hier fehlenden Substanzen im Bereich von 3 bis 6 % liegen.

Tabelle 4.5: Reproduzierbarkeiten im Massenscan- und SIM-Modus für neun aufeinanderfolgende Injektionen. Die Auswertung erfolgte jeweils mit zwei Integrationsalgorithmen. Die Substanzen sind in der Reihenfolge der Retentionszeiten angeordnet.

Substanz	Scan-Modus-Reproduzierbarkeit [%]		SIM-Modus-Reproduzierbarkeit [%]	
	ChemStation-Integrator	RTE-Integrator	ChemStation-Integrator	RTE-Integrator
n-Heptan	5,04	4,51	4,39	4,39
Hexanal	4,31	4,83	3,09	3,25
trans-2-Hexen-1-al	----	----	2,82	3,11
(Z)-3-Hexen-1-ol	8,43	5,77	2,64	2,49
Tricyclen	----	----	2,25	2,21
(±)-α-Pinen	4,63	4,34	2,13	2,09
Camphen	----	----	4,44	2,15
(+)-Sabinen	4,70	5,02	2,09	2,09
(1S)-(-)-β-Pinen	4,37	4,20	1,95	1,91
Myrcen	4,85	5,67	2,01	2,02
n-Decan	3,96	3,99	1,98	3,35
(R)-(-)-α-Phellandren	----	----	2,10	2,08
(+)-3-Caren	3,79	4,20	1,91	1,92
(R)-(+)-Limonen	4,35	4,37	1,92	1,96
Eucalyptol	4,03	3,89	1,91	1,89
γ-Terpinen	3,79	4,09	2,01	2,00
n-Undecan	3,82	3,92	1,72	1,73
Nonanal	4,69	5,06	1,92	1,97
n-Dodecan	3,95	4,11	1,84	1,84
Decanal	4,91	4,94	1,90	1,93
(1S)-(-)-Verbenon	4,63	5,05	2,13	2,06
n-Tridecan	5,02	5,34	1,80	1,84
n-Tetradecan	4,68	4,60	1,68	1,65
(-)-α-Cedren	5,24	5,07	1,77	1,77
(-)-trans-Caryophyllen	4,35	5,27	1,97	2,02
α-Humulen	5,23	5,14	1,78	1,77
n-Pentadecan	----	----	1,73	1,79

Die Reproduzierbarkeiten sind, wie Tabelle 4.5 zu entnehmen ist, unabhängig von der Wahl des Integrationsalgorithmus und grundsätzlich für den SIM-Modus besser als für den Massenscan-Modus. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Schwankungen des Untergrundes bei der Detektion einzelner Fragmente, im Gegensatz zur Detektion des breiten Massenbereichs, eine untergeordnete Rolle spielen. Die Reproduzierbarkeiten dürfen insgesamt als sehr gut angesehen werden. Die schlechtere Reproduzierbarkeit für (Z)-3-Hexen-1-ol ergibt sich aus Integrationsproblemen, die auf dem starken Tailing des Peaks auf der unpolaren Trennsäule beruhen.

Um die Unabhängigkeit vom Integrationsalgorithmus auch für einzelne Messungen zu zeigen, wurden die Flächeninhalte, die mit den Integratoren für fünf willkürlich ausgewählte Substanzen gefunden wurden, auf den jeweiligen Mittelwert der neun Werte der

Flächeneinheiten (FE) normiert und gegeneinander geplottet. Als Referenz ist eine Gerade der Steigung Eins eingezeichnet:

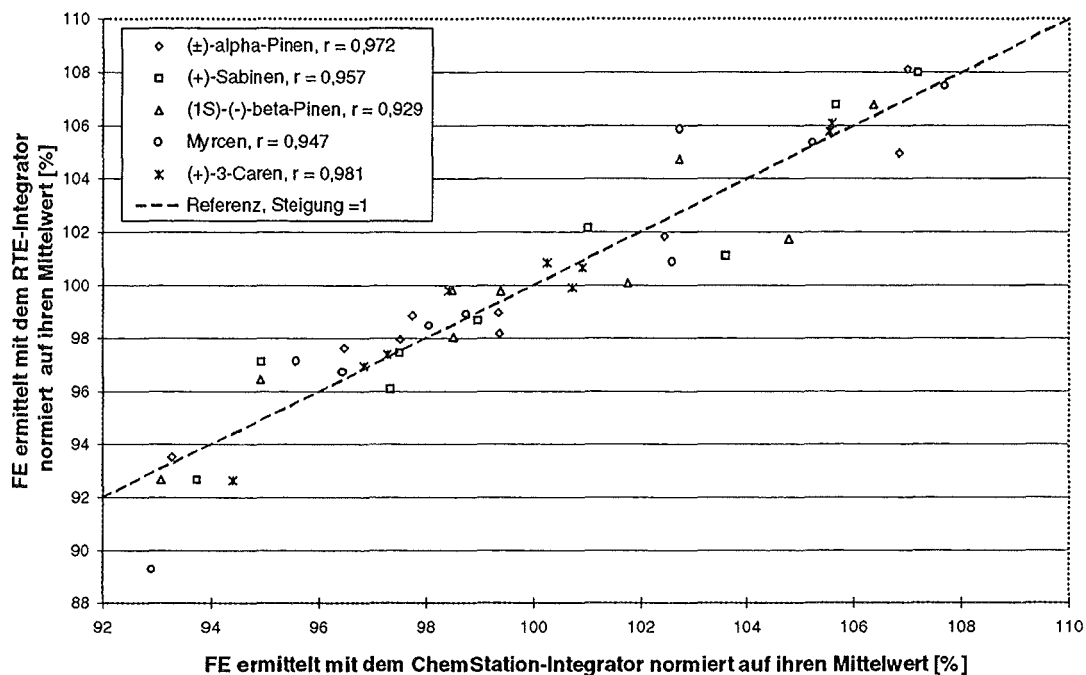


Abbildung 4.3: Auftragung, der mit dem RTE-Integrator gefundenen Flächeneinheiten (normiert auf ihren Mittelwert) für 5 ausgewählte Substanzen gegen die mit dem ChemStation-Integrator gefundenen ebenfalls normierten Flächeneinheiten für den Massenscan-Modus

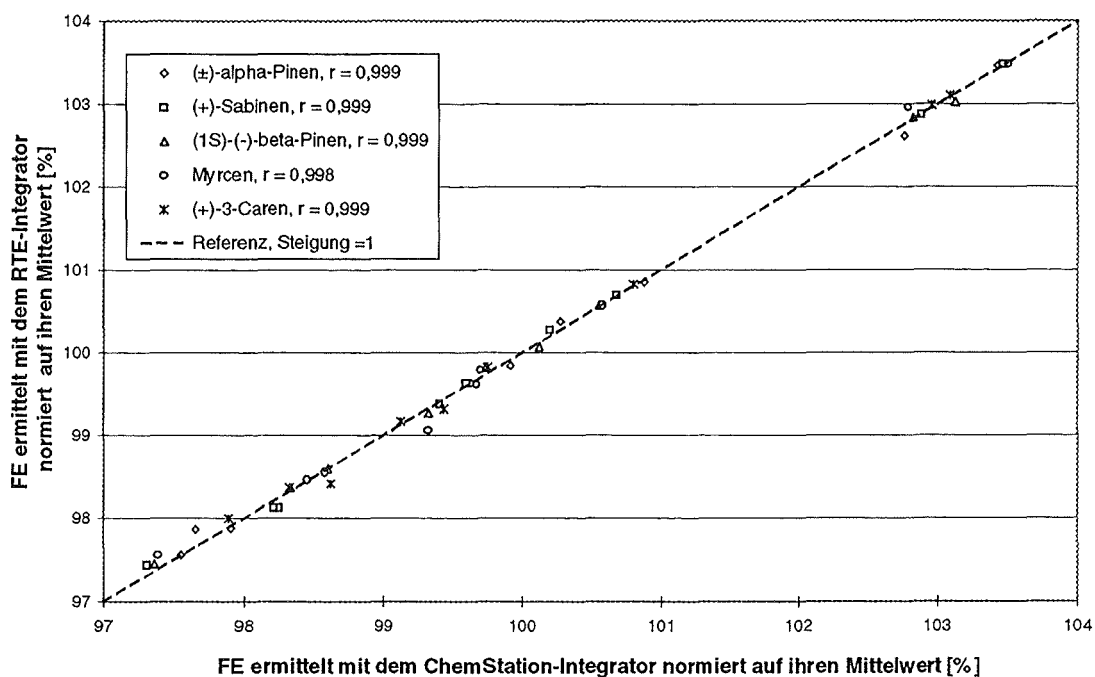


Abbildung 4.4: Auftragung, der mit dem RTE-Integrator gefundenen Flächeneinheiten (normiert auf ihren Mittelwert) für 5 ausgewählte Substanzen gegen die mit dem ChemStation-Integrator gefundenen ebenfalls normierten Flächeneinheiten für den SIM-Modus.

Anhand der Abbildung 4.3 zeigt sich für den Massenscan-Modus eine große Variabilität der Werte um die Referenzgerade der Steigung Eins. Dies ist auch anhand der Korrelationskoeffizienten der einzelnen Substanzen (s. Legenden in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4) abzusehen.

Lieferten beide Integratoren identische Ergebnisse ergäben sich für die jeweiligen Substanzen Steigungen der Regressionsgeraden von Eins. Die Abbildungen zeigen, daß die Steigungen sich für den Massenscan-Modus nur geringfügig von Eins unterscheiden, während für den SIM-Modus quasi für alle ausgewählten Substanzen eine Steigung von Eins erreicht wird. Dies bedeutet, daß die Wahl des Integrators keinen Einfluß auf die Quantifizierung hat. Fehler ergeben sich somit eher durch Variation des Injektionsvolumens und der Detektorempfindlichkeit.

4.6 Ermittlung spezifischer Parameter der Methode der Flüssiginjektion

Für die drei möglichen Detektionsmodi, Massenscan, Selected Ion Monitoring (SIM) und True Total Ion Monitoring (TTI) sollen Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen ermittelt werden. Daher wurden zunächst Kalibrationslösungen in verschiedenen Konzentrationen erstellt, die den Konzentrationsbereich bis zu 8 ng/ μ L abdecken, wie er für eluierte Adsorptionsröhrchen zur Festphasen-Adsorption zu erwarten ist. Es sollen typische biogen emittierte VOC, wie sie bereits in Tabelle 4.1 zusammengestellt sind, kalibriert werden.

4.6.1 Herstellung der Kalibrationslösungen

Zunächst wurden Stammlösungen aller Substanzen hergestellt, die die Verbindungen gelöst in n-Hexan (p. a.) enthalten. Um die geringen Konzentrationen zu realisieren, wurde zweimal verdünnt. Die Kalibrationsstandards wurden auf einer Analysenwaage in je eine Glasflasche mit Schliffstopfen eingewogen und in 50 mL n-Hexan (p. a., Merck), die mit einer Vollpipette abgemessen wurden, gelöst.

Die weiteren Verdünnungen wurden erzeugt indem je 1 mL der Stammlösungen mit einer 1 mL Vollpipette in einen 50 mL Meßkolben gegeben wurden, der mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt wurde. Diese Lösung diente als Ausgangspunkt weiterer Verdünnungen, die durch Zugabe von n-Hexan zu bestimmten Volumina der ersten Verdünnung erzielt wurden. Die Volumenabmessung erfolgte jeweils mit entsprechenden Vollpipetten.

Die Fehler in den Konzentrationen lassen sich mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung ermitteln. Im folgenden wurden nur die Fehler, wie sie für die Geräte angegeben werden berücksichtigt. Fehler aufgrund der Flüchtigkeit der Substanzen und des Lösungsmittels bleiben unberücksichtigt.

Fehler in der Konzentration der Stammlösung (Δc_s)

Der Fehler setzt sich aus einem Wägefehler Δm und einem Volumenfehler ΔV der Pipette zusammen, denn die Konzentration der Stammlösung c_s ergibt sich nach:

$$c_s = \frac{m}{V} \quad (4.13)$$

Der Fehler ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß zu:

$$\Delta c_s = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial c_s}{\partial m}\right)_V \cdot \Delta m\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial c_s}{\partial V}\right)_m \cdot \Delta V\right)^2} \quad (4.14)$$

Und liefert nach Differentiation:

$$\Delta c_s = \sqrt{\left(\frac{1}{V} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(-\frac{m}{V^2} \cdot \Delta V\right)^2} \quad (4.15)$$

$\Delta m = \pm 0,01$ mg (Analysenwaage)

$\Delta V = \pm 0,05$ mL (50 mL Vollpipette)

Fehler in der Konzentration von Lösung 1 (Δc_1)

Die Konzentration der Lösung 1 ist von den Volumina der Stammlösung V_s und dem Gesamtvolumen V_G beim Verdünnen sowie der Konzentration der Stammlösung c_s abhängig:

$$c_1 = \frac{c_s \cdot V_s}{V_G} \quad (4.16)$$

Der Fehler ergibt sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

$$\Delta c_1 = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial c_1}{\partial c_s}\right)_{V_s, V_G} \cdot \Delta c_s\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial c_1}{\partial V_s}\right)_{V_G, c_s} \cdot \Delta V_s\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial c_1}{\partial V_G}\right)_{V_s, c_s} \cdot \Delta V_G\right)^2} \quad (4.17)$$

Nach partieller Differentiation ergibt sich:

$$\Delta c_1 = \sqrt{\left(\frac{V_s}{V_G} \cdot \Delta c_s\right)^2 + \left(\frac{c_s}{V_G} \cdot \Delta V_s\right)^2 + \left(-\frac{c_s \cdot V_s}{V_G^2} \cdot \Delta V_G\right)^2} \quad (4.18)$$

$\Delta V_s = \pm 0,007$ mL (1 mL Vollpipette)

$\Delta V_G = \pm 0,06$ mL (50 mL Meßkolben)

Fehler in den Konzentrationen der Lösungen 2 bis 7 ($\Delta c_2 - \Delta c_7$)

Die Lösungen 2 bis 7 (c_i) wurden durch Verdünnen aus Lösung 1 mittels zweier Pipetten hergestellt:

$$c_i = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_i} \quad (4.19)$$

Der Fehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz beträgt:

$$\Delta c_i = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial c_i}{\partial c_1} \right)_{V_1, V_i} \cdot \Delta c_1 \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial c_i}{\partial V_1} \right)_{V_i, c_1} \cdot \Delta V_1 \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial c_i}{\partial V_i} \right)_{V_1, c_1} \cdot \Delta V_i \right)^2} \quad (4.20)$$

Nach partieller Differentiation erhält man:

$$\Delta c_i = \sqrt{\left(\frac{V_1}{V_1 + V_i} \cdot \Delta c_1 \right)^2 + \left(\frac{c_1 \cdot (V_1 + V_i) - c_1 \cdot V_1}{(V_1 + V_i)^2} \cdot \Delta V_1 \right)^2 + \left(-\frac{c_1 \cdot V_1}{(V_1 + V_i)^2} \cdot \Delta V_i \right)^2} \quad (4.21)$$

Δc_i = Fehler in der Konzentration der Lösung i mit $i = 2 - 7$

ΔV_1 = Fehler im Volumen der Lösung 1

ΔV_i = Fehler im Volumen des Lösungsmittels zur Herstellung der Lösung i

Die Fehler der verwendeten Vollpipetten betragen:

- 2 mL Vollpipette = $\pm 0,01$ mL
- 5 mL Vollpipette = $\pm 0,015$ mL
- 9 mL Vollpipette = $\pm 0,02$ mL
- 20 mL Vollpipette = $\pm 0,03$ mL

Die berechneten Konzentrationen der Substanzen in den Kalibrationslösungen sowie die Fehler nach Gauß sind in der folgenden Tabelle 4.6 zusammengestellt.

Tabelle 4.6: Konzentrationen der Kalibrationslösungen und ihre Fehler nach Gauß für die verschiedenen Verbindungen.

Substanz	Stamm-lsg. [ng/ μ L]	Lösung 1 [ng/ μ L]	Lösung 2 [ng/ μ L]	Lösung 3 [ng/ μ L]	Lösung 4 [ng/ μ L]	Lösung 5 [ng/ μ L]	Lösung 6 [ng/ μ L]	Lösung 7 [ng/ μ L]
n-Heptan	$309,2 \pm 4E-1$	$6,18 \pm 4E-2$	$4,12 \pm 3E-2$	$3,09 \pm 3E-2$	$2,06 \pm 2E-2$	$1,03 \pm 1E-2$	$0,618 \pm 6E-3$	$0,294 \pm 3E-3$
Hexanal	$280,8 \pm 3E-1$	$5,62 \pm 4E-2$	$3,74 \pm 3E-2$	$2,81 \pm 2E-2$	$1,87 \pm 2E-2$	$0,94 \pm 1E-2$	$0,562 \pm 5E-3$	$0,267 \pm 3E-3$
trans-2-Hexen-1-al	$309,6 \pm 4E-1$	$6,19 \pm 4E-2$	$4,13 \pm 3E-2$	$3,10 \pm 3E-2$	$2,06 \pm 2E-2$	$1,03 \pm 1E-2$	$0,619 \pm 6E-3$	$0,295 \pm 3E-3$
(Z)-3-Hexen-1-ol	$349,6 \pm 4E-1$	$6,99 \pm 5E-2$	$4,66 \pm 4E-2$	$3,50 \pm 3E-2$	$2,33 \pm 2E-2$	$1,17 \pm 1E-2$	$0,699 \pm 7E-3$	$0,333 \pm 3E-3$
Tricyclen	$360,8 \pm 4E-1$	$7,22 \pm 5E-2$	$4,81 \pm 4E-2$	$3,61 \pm 3E-2$	$2,41 \pm 2E-2$	$1,20 \pm 1E-2$	$0,722 \pm 7E-3$	$0,344 \pm 3E-3$
(\pm)- α -Pinen	$272,6 \pm 3E-1$	$5,45 \pm 4E-2$	$3,64 \pm 3E-2$	$2,73 \pm 2E-2$	$1,82 \pm 2E-2$	$0,91 \pm 1E-2$	$0,545 \pm 5E-3$	$0,260 \pm 3E-3$
Camphen	$362,2 \pm 4E-1$	$7,24 \pm 5E-2$	$4,83 \pm 4E-2$	$3,62 \pm 3E-2$	$2,42 \pm 2E-2$	$1,21 \pm 1E-2$	$0,724 \pm 7E-3$	$0,345 \pm 3E-3$
(+)-Sabinen	$229,8 \pm 3E-1$	$4,60 \pm 3E-2$	$3,06 \pm 2E-2$	$2,30 \pm 2E-2$	$1,53 \pm 1E-2$	$0,77 \pm 1E-2$	$0,460 \pm 4E-3$	$0,219 \pm 2E-3$
(1S)-(-)- β -Pinen	$431,8 \pm 5E-1$	$8,64 \pm 6E-2$	$5,76 \pm 4E-2$	$4,32 \pm 4E-2$	$2,88 \pm 3E-2$	$1,44 \pm 1E-2$	$0,864 \pm 8E-3$	$0,411 \pm 4E-3$
Myrcen	$429,6 \pm 5E-1$	$8,59 \pm 6E-2$	$5,73 \pm 4E-2$	$4,30 \pm 4E-2$	$2,86 \pm 3E-2$	$1,43 \pm 1E-2$	$0,859 \pm 8E-3$	$0,409 \pm 4E-3$
n-Decan	$232,6 \pm 3E-1$	$4,65 \pm 3E-2$	$3,10 \pm 2E-2$	$2,33 \pm 2E-2$	$1,55 \pm 1E-2$	$0,78 \pm 1E-2$	$0,465 \pm 4E-3$	$0,222 \pm 2E-3$
(R)-(-)- α -Phellandren	$232,0 \pm 3E-1$	$4,64 \pm 3E-2$	$3,09 \pm 2E-2$	$2,32 \pm 2E-2$	$1,55 \pm 1E-2$	$0,77 \pm 1E-2$	$0,464 \pm 4E-3$	$0,221 \pm 2E-3$
(+)-3-Caren	$317,2 \pm 4E-1$	$6,34 \pm 4E-2$	$4,23 \pm 3E-2$	$3,17 \pm 3E-2$	$2,12 \pm 2E-2$	$1,06 \pm 1E-2$	$0,634 \pm 6E-3$	$0,302 \pm 3E-3$
(R)-(+)-Limonen	$267,6 \pm 3E-1$	$5,35 \pm 4E-2$	$3,57 \pm 3E-2$	$2,68 \pm 2E-2$	$1,78 \pm 2E-2$	$0,89 \pm 1E-2$	$0,535 \pm 5E-3$	$0,255 \pm 2E-3$
Eucalyptol	$428,0 \pm 5E-1$	$8,56 \pm 6E-2$	$5,71 \pm 4E-2$	$4,28 \pm 4E-2$	$2,85 \pm 3E-2$	$1,43 \pm 1E-2$	$0,856 \pm 8E-3$	$0,408 \pm 4E-3$
γ -Terpinen	$324,8 \pm 4E-1$	$6,50 \pm 5E-2$	$4,33 \pm 3E-2$	$3,25 \pm 3E-2$	$2,17 \pm 2E-2$	$1,08 \pm 1E-2$	$0,650 \pm 6E-3$	$0,309 \pm 3E-3$
n-Undecan	$261,6 \pm 3E-1$	$5,23 \pm 4E-2$	$3,49 \pm 3E-2$	$2,62 \pm 2E-2$	$1,74 \pm 2E-2$	$0,83 \pm 1E-2$	$0,523 \pm 5E-3$	$0,249 \pm 2E-3$
Nonanal	$401,0 \pm 4E-1$	$8,02 \pm 6E-2$	$5,35 \pm 4E-2$	$4,01 \pm 3E-2$	$2,67 \pm 2E-2$	$1,34 \pm 1E-2$	$0,802 \pm 8E-3$	$0,382 \pm 4E-3$
n-Dodecan	$237,8 \pm 3E-1$	$4,76 \pm 3E-2$	$3,17 \pm 2E-2$	$2,38 \pm 2E-2$	$1,59 \pm 1E-1$	$0,79 \pm 1E-2$	$0,476 \pm 5E-3$	$0,226 \pm 2E-3$
Decanal	$332,8 \pm 4E-1$	$6,66 \pm 5E-2$	$4,44 \pm 3E-2$	$3,33 \pm 3E-2$	$2,22 \pm 2E-2$	$1,11 \pm 1E-2$	$0,666 \pm 6E-3$	$0,317 \pm 3E-3$
(1S)-(-)-Verbenon	$404,8 \pm 5E-1$	$8,10 \pm 6E-2$	$5,40 \pm 4E-2$	$4,05 \pm 3E-2$	$2,70 \pm 2E-2$	$1,35 \pm 1E-2$	$0,810 \pm 8E-3$	$0,386 \pm 4E-3$
n-Tridecan	$259,4 \pm 3E-1$	$5,19 \pm 4E-2$	$3,46 \pm 3E-2$	$2,59 \pm 2E-2$	$1,73 \pm 2E-2$	$0,87 \pm 1E-2$	$0,519 \pm 5E-3$	$0,247 \pm 2E-3$
n-Tetradecan	$264,6 \pm 3E-1$	$5,29 \pm 4E-2$	$3,53 \pm 3E-2$	$2,65 \pm 2E-2$	$1,76 \pm 2E-2$	$0,88 \pm 1E-2$	$0,529 \pm 5E-3$	$0,252 \pm 2E-3$
(-)- α -Cedren	$308,4 \pm 4E-1$	$6,17 \pm 4E-2$	$4,11 \pm 3E-2$	$3,08 \pm 3E-2$	$2,06 \pm 2E-2$	$1,03 \pm 1E-2$	$0,617 \pm 6E-3$	$0,294 \pm 3E-3$
(-)-trans-Caryophyllen	$320,0 \pm 4E-1$	$6,40 \pm 4E-2$	$4,27 \pm 3E-2$	$3,20 \pm 3E-2$	$2,13 \pm 2E-2$	$1,07 \pm 1E-2$	$0,640 \pm 6E-3$	$0,305 \pm 3E-3$
α -Humulen	$389,0 \pm 4E-1$	$7,78 \pm 5E-2$	$5,19 \pm 4E-2$	$3,89 \pm 3E-2$	$2,59 \pm 2E-2$	$1,30 \pm 1E-2$	$0,778 \pm 7E-3$	$0,370 \pm 4E-3$
n-Pentadecan	$294,0 \pm 4E-1$	$5,88 \pm 4E-2$	$3,92 \pm 3E-2$	$2,94 \pm 3E-2$	$1,96 \pm 2E-2$	$0,98 \pm 1E-2$	$0,588 \pm 6E-3$	$0,280 \pm 3E-3$

4.6.2 Grundlagen der Kalibration

Die Kalibrationslösungen wurden in jedem Modus je dreimal hintereinander unter identischen Bedingungen injiziert und zwischen verschiedenen Konzentrationen wurden jeweils Blank-Messungen durchgeführt. Die chromatographischen Bedingungen waren wie folgt gewählt:

Kaltaufgabesystem:

Starttemperatur 0 °C, Heizrate 12 °C/s, Endtemperatur 250 °C, Haltezeit 3 min, Splitloszeit 1 min, Splitverhältnis 35 : 1

Gaschromatograph:

Temperaturprogramm: 40°C, 1 min, 5 °C/min, 80 °C, 5 min, 5 °C/min, 170 °C, 1 min, 10 °C/min, 200 °C

Säulenkopfdruck: $7,5 \cdot 10^4$ Pa

GC-Interface-Temperatur: 250 °C

Voraussetzung für eine Kalibration ist die Linearität des Systems in dem untersuchten Konzentrationsbereich. Die Konzentration c ergibt sich nach der Auswertgleichung aus den Flächeneinheiten des analytischen Signals S sowie dem Achsenabschnitt b und der Steigung m der Kalibrationsgeraden:

$$c = \frac{S - b}{m} \quad (4.22)$$

Für den Fall, daß die Chromatogramme der Blindmessungen zu den Retentionszeiten der Verbindungen keine Peaks aufweisen, sollten die Kalibrationsgeraden den Ursprung des Koordinatensystems durchqueren. Der Achsenabschnitt b entspricht theoretisch also dem Signal des Untergrundes des detektierten Peaks. Die Steigung m der Kalibrationsgeraden bezeichnet man als *Empfindlichkeit* der Methode [SKOOG & LEARY, 1992].

Die mit dem Integrator erhaltenen Flächeneinheiten für eine bestimmte Konzentration werden statistisch behandelt und die Flächeneinheiten-Konzentrations-Wertepaare werden zur Überprüfung der Linearität einer linearen Regression (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) unterworfen.

Der Größe des Korrelationskoeffizienten r gibt im Sinne einer Wahrscheinlichkeit an, inwiefern eine Linearität gegeben ist. Daher sollte der Korrelationskoeffizient möglichst nahe bei Eins liegen.

Der Fehler in den Flächeneinheiten ΔFE ergibt sich als Standardfehler des Mittelwertes:

$$\Delta FE = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (4.23)$$

s = Standardabweichung der Stichprobe

N = Anzahl der Meßwerte

Die Nachweisgrenze w einer Methode wird durch die Empfindlichkeit des Detektors und die Variabilität des Untergrundes bestimmt. Daher werden die Signale des Detektors und der Untergrund statistisch behandelt und liefern so ein *Signal-Rausch-Verhältnis*. Das minimale, als analytisches Signal erkennbare, Signal S_m gilt als erreicht, wenn das analytische Signal auf das mittlere Untergrundsignal plus ein Vielfaches - typischerweise das Dreifache - der Standardabweichung des Untergrundsignals s_{bl} reduziert ist:

$$S_m = \overline{S_{bl}} + k \cdot s_{bl} \quad (k = 3) \quad (4.24)$$

Unter Berücksichtigung der hier geltenden Geradengleichung

$$S = m \cdot c + S_{bl} \quad (4.25)$$

S = analytisches Signal [FE]

c = Konzentration [g/L]

ergibt sich die Nachweisgrenze w zu [SKOOG & LEARY, 1992]:

$$w = \frac{S_m - \overline{S_{bl}}}{m} \quad (4.26)$$

Das mittlere Untergrundsignal $\overline{S_{bl}}$ und die Standardabweichung des mittleren Untergrundsignals s_{bl} wurden bestimmt, indem der Untergrund unmittelbar neben jedem analytischen Signal für alle drei Chromatogramme der kleinsten Konzentration ermittelt wurde und die so erhaltenen Werte statistisch behandelt wurden. Da es sich um rein statistische Fluktuationen handelt, ergibt sich ein Mittelwert und eine Standardabweichung der Flächeneinheiten des Rauschens die zur Berechnung der Nachweisgrenzen aller Substanzen genutzt werden.

Für spätere Messungen an der Expositionskammer ist für den Fehler in den Flächeneinheiten statt des Standardfehlers des Mittelwertes ΔFE die Standardabweichung s , die bei Experimenten zur Reproduzierbarkeit ermittelt wurde, einzusetzen. Dies ist nötig, da bei Messungen an Pflanzen jede Probe nur einmal zur Verfügung steht.

Bei der Auswertung von Proben sind neben Fehlern der Kalibrationsgeraden (Δc_i) Fehler der Regressionsgeraden und Fehler des analytischen Signals (Δc_A), d. h. Standardfehler in der Steigung (Δm) und dem Achsenabschnitts (Δb) zu berücksichtigen. Unter Berücksichtigung der Auswertgleichung (4.22) ergibt sich Δc_A nach Gauß zu:

$$\Delta c_A = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial c}{\partial S}\right)_{b,m} \cdot \Delta S\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial c}{\partial b}\right)_{S,m} \cdot \Delta b\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial c}{\partial m}\right)_{S,b} \cdot \Delta m\right)^2} \quad (4.27)$$

Nach Differentiation folgt:

$$\Delta c_A = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{m}\right) \cdot \Delta S\right)^2 + \left(\left(-\frac{1}{m}\right) \cdot \Delta b\right)^2 + \left(\left(\frac{S-b}{m^2}\right) \cdot \Delta m\right)^2} \quad (4.28)$$

4.6.3 Kalibration im Massenscan-Modus

Für den Massenscan-Modus ist die Auswertung einerseits über den Totalionenstrom und andererseits über spezielle Ionen - die Target-Ionen - möglich. Hier soll nur auf den Totalionenstrom (TIC) eingegangen werden, da durch geeignete Wahl der Target-Ionen ähnlichen Ergebnisse wie der SIM-Modus erhalten werden können, der im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Die Flächeneinheiten wurden mit dem RTE-Integrator bestimmt. Die Detektorbedingungen waren wie folgt gewählt:

Temperatur der Ionenquelle ca. 160 °C, Druck bei 40 °C Ofentemperatur
etwa 8 mPa, Scan-Bereich m/z 30 - 260, 3 Scans/s

Das Injektionsvolumen betrug jeweils 1 µL.

Die Nachweisgrenze einer Methode stellt ein theoretisches Kriterium zur Bewertung der Methode dar. Nützlicher ist die Betrachtung des nutzbaren Bereichs einer analytischen Methode. Dieser erstreckt sich von der kleinsten Konzentration bei der quantitative Messungen durchgeführt werden können - der *Quantifizierungsgrenze* - bis zu der Konzentration bei der die Kalibrationskurve sich von der Linearität entfernt - der *Linearitätsgrenze* [SKOOG & LEARY, 1992]. Die Linearitätsgrenze ist bei dem hier gewählten Konzentrationsbereich nicht abzusehen. Die Quantifizierungsgrenze q wird als etwa zehnmal größer als die Standardabweichung des Rauschens s_{bl} angenommen, und gilt als erreicht, wenn die relative Standardabweichung RSD

$$RSD = \frac{s}{x} \quad (4.29)$$

10 % annimmt und ergibt sich vorwiegend durch Integrationsfehler. Die Integrationsgüte wird weiterhin von der Form des Peaks beeinträchtigt. Bei breiten Peaks, die keine große Steigung aufweisen, wird schneller ein großer Fehler erreicht als bei schmalen, rasch ansteigenden Peaks. Bei Verwendung des RTE-Integrators ist bei der für den Massenscan-Modus vorliegenden Größe des Rauschens und Signalform nur bis zu ca. 10000 Flächeneinheiten eine Quantifizierung möglich. Kleinere Peaks sind zwar erkennbar, doch ist ein Einlegen der Basislinie nicht mehr ohne größere Fehler möglich.

Für den Massenscan-Modus wurde die Flächeneinheiten des Rauschens, das in den drei Chromatogrammen jeweils unmittelbar neben den Peaks bestimmt wurde, über das gesamte Chromatogramm gemittelt, da keine signifikanten Änderungen im Verlauf des Chromatogramms feststellbar sind, d. h. es handelt sich um rein statistische Fluktuationen. Das statistisch ermittelte mittlere Untergrundsignal $\overline{s_{bl}}$ betrug für den Massen-

scan-Modus 1190 Flächeneinheiten und wies eine Standardabweichung s_{bl} von 762 Flächeneinheiten auf.

Tabelle 4.7: Statistische Parameter der linearen Regression sowie daraus unter Berücksichtigung des Rauschens ermittelte Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen der Substanzen für die Kalibration im Massenscan-Modus.

Substanz	m [FE/ng]	Δm [FE/ng]	b [FE]	Δb [FE]	r	w [g]	q [g]
n-Heptan	3,12E+5	3,67E+3	4,53E+4	1,17E+4	0,9997	7,3E-12	3,2E-11
Hexanal	3,29E+5	1,64E+3	-6,16E+3	4,71E+3	0,9999	7,0E-12	3,0E-11
trans-2-Hexen-1-al	2,74E+5	2,06E+3	-2,19E+4	6,55E+3	0,9999	8,3E-12	3,6E-11
(Z)-3-Hexen-1-ol	3,36E+5	5,42E+3	-7,59E+4	1,95E+4	0,9994	6,8E-12	3,0E-11
Tricyclen	4,35E+5	2,55E+3	-1,34E+4	9,46E+3	0,9999	5,2E-12	2,3E-11
(±)- α -Pinen	4,31E+5	1,02E+4	-4,07E+4	2,86E+4	0,9986	5,3E-12	2,3E-11
Camphen	4,02E+5	2,32E+3	-2,78E+4	8,65E+3	0,9999	5,7E-12	2,5E-11
(+)-Sabinen	3,83E+5	2,76E+3	-2,66E+4	6,52E+3	0,9999	6,0E-12	2,6E-11
(1S)-(-)- β -Pinen	4,56E+5	1,83E+3	-3,85E+4	8,12E+3	1,0000	5,0E-12	2,2E-11
Myrcen	2,55E+5	2,53E+3	-4,56E+4	1,12E+4	0,9998	9,0E-12	3,9E-11
n-Decan	5,66E+5	6,43E+3	-1,57E+4	1,54E+4	0,9997	4,0E-12	1,8E-11
(R)-(-)- α -Phellandren	5,01E+5	3,71E+3	-3,22E+4	8,83E+3	0,9999	4,6E-12	2,0E-11
(+)-3-Caren	3,87E+5	1,42E+3	-2,21E+4	4,64E+3	1,0000	5,9E-12	2,6E-11
(R)-(+)-Limonen	5,66E+5	3,38E+3	-3,33E+4	9,28E+3	0,9999	4,0E-12	1,8E-11
Eucalyptol	4,75E+5	1,57E+3	-2,25E+4	6,91E+3	1,0000	4,8E-12	2,1E-11
γ -Terpinen	4,59E+5	1,78E+3	-2,67E+4	5,93E+3	1,0000	5,0E-12	2,2E-11
n-Undecan	6,16E+5	2,25E+3	-3,22E+4	6,86E+3	1,0000	3,7E-12	1,6E-11
Nonanal	4,45E+5	3,11E+3	-7,18E+4	1,28E+4	0,9999	5,1E-12	2,2E-11
n-Dodecan	6,57E+5	8,08E+3	-3,21E+4	1,97E+4	0,9996	3,5E-12	1,5E-11
Decanal	5,09E+5	5,50E+3	-1,06E+5	1,88E+4	0,9997	4,5E-12	2,0E-11
(1S)-(-)-Verbenon	3,88E+5	4,41E+3	-6,89E+4	1,83E+4	0,9997	5,9E-12	2,6E-11
n-Tridecan	6,90E+5	4,73E+3	-7,58E+4	1,26E+4	0,9999	3,3E-12	1,4E-11
n-Tetradecan	5,29E+5	5,58E+4	-9,67E+4	1,52E+5	0,9733	4,3E-12	1,9E-11
(-)- α -Cedren	5,64E+5	4,40E+3	-6,57E+4	1,39E+4	0,9998	4,1E-12	1,8E-11
(-)-trans-Caryophyllen	5,50E+5	5,70E+3	-9,06E+4	1,87E+4	0,9997	4,2E-12	1,8E-11
α -Humulen	5,62E+5	6,09E+3	-1,06E+5	2,43E+4	0,9997	4,1E-12	1,8E-11
n-Pentadecan	6,70E+5	1,07E+4	-1,15E+5	3,23E+4	0,9994	3,4E-12	1,5E-11

Anhand von Tabelle 4.7 sieht man, daß die Korrelationen hochsignifikant sind. Es verbleiben aber häufig negative Achsenabschnitte, die zum Teil außerhalb des Standardfehlers des Achsenabschnitts liegen. Die verbleibende Flächeneinheitendifferenz des Achsenabschnitts zum Ursprung liegt häufig in einer Größenordnung von weniger als 9 % der Flächeneinheiten der kleinsten untersuchten Konzentration, erreicht aber speziell für Substanzen höherer Retentionszeiten zum Teil Größenordnungen von bis zu 70 % der Flächeneinheiten der kleinsten detektierten Konzentration. Diese Fehler sind auch nicht über die Fehler der Konzentrationen der Kalibrationslösungen und Standardfehler in den Flächeneinheitenmittelwerten zu erklären (s. Abbildung 4.5). Die auftretenden Achsenabschnitte zeigen, daß die Konzentrationen noch zu groß, d. h. zu weit von der Nachweisgrenze entfernt, gewählt waren.

Schätzt man die Nachweisgrenzen für die Methode der Festphasen-Adsorption mit anschließender Elution ab, so ergeben sich z. B. für Anreicherungsvolumina von drei Litern und Extraktionsvolumina von 150 µL Nachweisgrenzen von weniger als einem pptV. Die Angabe des Mischungsverhältnisses in pptV beschreibt die Stoffmenge der entsprechenden Substanz bezogen auf die Stoffmenge eines Gases (in diesem Fall Luft). Die Nachweisgrenzen von weniger als einem pptV sind in Anbetracht der erwarteten Mischungsverhältnisse der Substanzen in der Expositions-kammer im Bereich von 10 - 100 pptV mehr als zufriedenstellend.

4.6.4 Kalibration im SIM-Modus

Wie im Massenscan-Modus wurden die Kalibrationslösungen je dreimal hintereinander unter identischen Bedingungen injiziert und zwischen verschiedenen Konzentrationen wurden Blank-Messungen durchgeführt. Im SIM-Modus lassen sich zu verschiedenen Retentionszeiten einzelne Ionen oder auch Gruppen von Ionen definieren. Da in diesem Modus eine Substanzidentifizierung anhand der Massenspektren nicht mehr möglich ist, werden zur Vereinfachung der Substanzerkennung jeweils drei häufige und typische Fragmente einer Verbindung detektiert. Da die Retentionszeiten der Substanzen nicht immer ausreichend weit auseinander liegen, um die detektierte Gruppe zu wechseln, müssen einige Gruppen die Massen-Ladungs-Verhältnisse für mehrere Substanzen enthalten.

Die Auswertung der Chromatogramme kann entweder über den Totalionenstrom (TIC) der in der Gruppe definierten Ionen oder über Target-Ionen für die einzelnen Verbindungen erfolgen. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte ebenfalls über den RTE-Integrator. Auch für den SIM-Modus ist ein statistisches Rauschen über den Verlauf des Chromatogramms gegeben, wenn auch die Amplitude des Rauschens im Fall der Auswertung über den Totalionenstrom des SIM-Modus sowohl von der Anzahl der detektierten Ionen als auch der Art der Ionen abhängig ist. Kleinere Massen-Ladungs-Verhältnisse sind allgemein mit einer größeren Amplitude des Rauschens behaftet als größere. Dies wird noch verstärkt, da der Detektor auf maximale Empfindlichkeit im kleinen Massenbereich getunt wurde. Für den TIC des SIM-Modus wurde das Rauschen aus drei Chromatogrammen für jede Substanz ermittelt und anschließend statistisch behandelt. Das mittlere Rauschen betrug sowohl für den Totalionenstrom als auch die Auswertung über Target-Ionen 16 Flächeneinheiten und wies eine Standardabweichung von 13 Flächeneinheiten auf.

Die gewählten häufigen und charakteristischen Fragmente der Substanzen sowie ihre Zusammenfassung in Gruppen und die Retentionszeiten, zu denen die Gruppen detektiert werden, zeigt die folgende Tabelle. Das erstgenannte Massen-Ladungs-Verhältnis stellt jeweils das häufigste Fragment dar und wurde so auch als Target-Ion für die betreffende Substanz verwendet.

Tabelle 4.8: Häufigste und charakteristische Fragmente der Substanzen sowie Einteilung in Gruppen und Laufzeiten der Gruppen bei der Detektion im SIM-Modus.

Substanz	Fragmente [m/z]	Gruppe	Gruppen-Fragmente [m/z]	Laufzeit der Gruppe [min]
n-Heptan	43, 57, 100	1	43, 57, 100	3,5 - 6,0
Hexanal	56, 72, 82	2	56, 72, 82	6,0 - 7,5
trans-2-Hexen-1-al (Z)-3-Hexen-1-ol	55, 69, 83 67, 55, 82	3	55, 67, 69, 82, 83	7,5 - 9,8
Tricyclen (±)-α-Pinen Camphen (+)-Sabinen (1S)-(-)-β-Pinen Myrcen	93, 121, 136 93, 77, 136 93, 121, 136 93, 77, 136 93, 69, 136 93, 69, 136	4	69, 77, 93, 121, 136	9,8 - 13,7
n-Decan	43, 57, 71	5	43, 57, 71	13,7 - 14,1
(R)-(-)-α-Phellandren (+)-3-Caren (R)-(+)-Limonen Eucalyptol γ-Terpinen	93, 77, 136 93, 77, 136 68, 93, 136 43, 81, 154 93, 77, 136	6	43, 68, 77, 81, 93, 136, 154	14,1 - 18,5
n-Undecan Nonanal n-Dodecan Decanal (1S)-(-)-Verbenon n-Tridecan n-Tetradecan	57, 43, 71 57, 43, 70 57, 43, 71 43, 57, 70 107, 91, 150 57, 43, 71 57, 43, 71	7	43, 57, 70, 71, 91, 107, 150	18,5 - 30,2
(-)-α-Cedren (-)-trans-Caryophyllen α-Humulen	119, 93, 204 93, 69, 204 93, 80, 204	8	69, 80, 93, 119, 204	30,2 - 32,2
n-Pentadecan	57, 43, 71	9	43, 57, 71	32,2 - 33,0

Entsprechend dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen, ist neben der Nachweisgrenze die Quantifizierungsgrenze zu betrachten. In Abhängigkeit der Signalform und der Amplitude des Rauschens sind für den Totalionenstrom des SIM-Modus Peaks bis zu ca. 1000 Flächeneinheiten (RTE-Integrator) zu integrieren.

Tabelle 4.9 stellt die statistischen Daten, Empfindlichkeiten sowie Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen für die Auswertung über den Totalionenstrom (TIC) der Gruppen des SIM-Modus vor.

Tabelle 4.9: Statistische Parameter der linearen Regression sowie daraus ermittelte Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen der Substanzen für die Kalibration über den Totalionenstrom des SIM-Modus.

Substanzen	m [FE/ng]	Δm [FE/ng]	b [FE]	Δb [FE]	r	w [g]	q [g]
n-Heptan	1,18E+5	2,21E+3	1,96E+4	7,01E+3	0,9991	3,3E-13	4,2E-12
Hexanal	5,84E+4	1,46E+3	2,78E+3	4,22E+3	0,9984	6,8E-13	8,6E-12
trans-2-Hexen-1-al	7,83E+4	2,11E+3	1,54E+3	6,71E+3	0,9982	5,0E-13	6,4E-12
(Z)-3-Hexen-1-ol	1,14E+5	2,33E+3	-5,41E+3	8,37E+3	0,9990	3,5E-13	4,4E-12
Tricyclen	1,49E+5	3,08E+3	1,13E+4	1,14E+4	0,9989	2,7E-13	3,4E-12
(±)- α -Pinen	1,34E+5	2,70E+3	6,06 E+3	7,56E+3	0,9990	2,9E-13	3,7E-12
Camphen	1,19E+5	2,42E+3	6,88 E+3	9,01E+3	0,9990	3,3E-13	4,2E-12
(+)-Sabinen	1,46E+5	2,53E+3	-1,07E+3	5,96E+3	0,9992	2,7E-13	3,4E-12
(1S)- β -Pinen	1,69E+5	3,31E+3	9,53 E+3	1,47E+4	0,9990	2,3E-13	3,0E-12
Myrcen	8,84E+4	1,69E+3	-6,30E+3	7,43E+3	0,9991	4,5E-13	5,7E-12
n-Decan	3,04E+5	5,94E+3	3,53E+4	1,42E+4	0,9990	1,3E-13	1,6E-12
(R)-(-)- α -Phellandren	2,09E+5	6,54E+3	7,56E+3	1,56E+6	0,9976	1,9E-13	2,4E-12
(+)-3-Caren	1,22E+5	2,55E+3	5,20E+3	8,31E+3	0,9989	3,2E-13	4,1E-12
R-(+)-Limonen	1,83E+5	3,67E+3	4,68E+3	1,01E+4	0,9990	2,1E-13	2,7E-12
Eucalyptol	1,56E+5	3,95E+3	2,12E+4	1,74E+4	0,9984	2,5E-13	3,2E-12
γ -Terpinen	1,67E+5	3,27E+3	9,67E+2	1,08E+4	0,9990	2,4E-13	3,0E-12
n-Undecan	3,49E+5	7,04E+3	1,54E+4	1,89E+4	0,9990	1,1E-13	1,4E-12
Nonanal	1,33E+5	2,68E+3	-6,20E+2	1,10E+4	0,9990	3,0E-13	3,8E-12
n-Dodecan	3,79E+5	7,94E+3	3,84 E+3	1,94E+4	0,9989	1,0E-13	1,3E-12
Decanal	1,61E+5	3,20E+3	-8,16E+3	1,09E+4	0,9990	2,5E-13	3,1E-12
(1S)-(-)-Verbenon	1,01E+5	2,21E+3	1,43 E+3	9,20E+3	0,9988	3,9E-13	5,0E-12
n-Tridecan	3,96E+5	8,05E+3	-2,64E+3	2,14E+4	0,9990	1,0E-13	1,3E-12
n-Tetradecan	3,93E+5	7,50E+3	-1,00E+4	2,04E+4	0,9991	1,0E-13	1,3E-12
(-)- α -Cedren	1,69E+5	3,28E+3	5,80E+1	1,04E+4	0,9991	2,3E-13	3,0E-12
(-)-trans-Caryophyllen	8,73E+4	1,57E+3	-4,16E+3	5,16E+3	0,9992	4,5E-13	5,7E-12
α -Humulen	1,55E+5	2,89E+3	-6,74E+3	1,15E+4	0,9991	2,5E-13	3,2E-12
n-Pentadecan	3,72E+5	6,16E+3	-1,83E+4	1,86E+4	0,9993	1,1E-13	1,3E-12

Der Vergleich der Daten aus Tabelle 4.7 und Tabelle 4.9 zeigt, daß durch Betrieb des Detektors im SIM-Modus eine weitere Verbesserung der Quantifizierungsgrenze um etwa einen Faktor von fünf erzielt werden kann. Dies ist auf das stark reduzierte Rauschen gegenüber dem Massenscan-Modus zurückzuführen. Eine Abschätzung der Quantifizierungsgrenze in pptV liefert bei Berücksichtigung des Injektionsvolumens von 1 μ L und einem angenommenen Extraktionsvolumen von 150 μ L sowie einem Anreicherungs-volumen von 3 L Luft in der Regel Werte kleiner 0,1 pptV.

Zwar geht die Möglichkeit der Suche in Spektrenbibliotheken verloren, doch besteht in bezug auf die zu bearbeitende Fragestellung die Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen. Beim Betrieb an der Expositions-kammer können Proben entsprechend länger gesammelt werden, um im Massenscan-Modus identifiziert zu werden. Ist dies einmal geschehen, können weitere Proben im SIM-Modus quantifiziert werden.

Für die Auswertung über Target-Ionen wurde in den drei Chromatogrammen der kleinsten Konzentration das Rauschen neben jedem Peak integriert und die Werte wurden

statistisch behandelt. Es ergibt sich wiederum ein statistisches Rauschen, das integriert zu identischen Ergebnissen wie über den Totalionenstrom führt. Das Rauschen wird vermutlich vorwiegend durch den Dunkelstrom des Detektors hervorgerufen.

Tabelle 4.10 zeigt die Daten und Fehlergrenzen der linearen Regression sowie die unter Berücksichtigung des Rauschens ermittelten Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen in g.

Tabelle 4.10: Statistische Parameter der linearen Regression und daraus ermittelte Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen der Substanzen für die Kalibration über Target-Ionen im SIM-Modus. Target-Ion ist jeweils das erste in Tabelle 4.8 genannte Ion einer Verbindung.

Substanzen	m [FE/ng]	Δm [FE/ng]	b [FE]	Δb [FE]	r	w [g]	q [g]
n-Heptan	7,65E+4	2,22E+3	8,86E+3	7,06E+3	0,9979	5,2E-13	2,0E-12
Hexanal	4,32E+4	1,14E+3	2,65E+3	3,28E+3	0,9982	9,1E-13	3,5E-12
trans-2-Hexen-1-al	3,46E+4	1,09E+3	9,50E+2	3,46E+3	0,9975	1,1E-12	4,3E-12
(Z)-3-Hexen-1-ol	5,49E+4	1,09E+3	-3,20E+3	3,90E+3	0,9990	7,2E-13	2,7E-12
Tricyclen	9,17E+4	1,88E+3	7,76E+3	6,96E+3	0,9989	4,3E-13	1,6E-12
(±)- α -Pinen	8,65E+4	1,73E+3	4,08E+3	4,85E+3	0,9990	4,6E-13	1,7E-12
Camphen	5,42E+4	1,12E+3	3,75E+3	4,16E+3	0,9989	7,3E-13	2,8E-12
(+)-Sabinen	8,27E+4	1,46E+3	-4,13E+2	3,43E+3	0,9992	4,8E-13	1,8E-12
(1S)- β -Pinen	8,89E+4	1,77E+3	5,54E+3	7,84E+3	0,9990	4,4E-13	1,7E-12
Myrcen	3,88E+4	7,22E+2	-2,06E+3	3,18E+3	0,9991	1,0E-12	3,9E-12
n-Decan	1,33E+5	2,82E+3	1,24E+4	6,73E+3	0,9989	3,0E-13	1,1E-12
(R)-(-)- α -Phellandren	1,24E+5	2,27E+3	-1,18E+3	5,42E+3	0,9991	3,2E-13	1,2E-12
(+)-3-Caren	6,64E+4	1,35E+3	2,58E+3	4,39E+3	0,9989	5,9E-13	2,3E-12
R-(+)-Limonen	9,61E+4	1,89E+3	2,28E+3	5,20E+3	0,9990	4,1E-13	1,6E-12
Eucalyptol	8,83E+4	2,38E+3	1,47E+3	1,05E+4	0,9982	4,5E-13	1,7E-12
γ -Terpinen	8,24E+4	1,61E+3	-1,64E+2	5,37E+3	0,9990	4,8E-13	1,8E-12
n-Undecan	1,45E+5	2,90E+3	6,15E+3	7,79E+3	0,9990	2,7E-13	1,0E-12
Nonanal	5,87E+5	1,21E+3	-2,89E+2	4,96E+3	0,9989	6,7E-13	2,6E-12
n-Dodecan	1,58E+5	3,29E+3	1,28E+3	8,04E+3	0,9989	2,5E-13	9,5E-13
Decanal	5,26E+4	1,10E+3	-1,16E+3	3,76E+3	0,9989	7,5E-13	2,8E-12
(1S)-(-)-Verbenon	3,75E+4	8,12E+2	6,90E+2	3,36E+3	0,9988	1,1E-12	4,0E-12
n-Tridecan	1,64E+5	3,40E+3	-1,10E+3	9,06E+3	0,9989	2,4E-13	9,1E-13
n-Tetradecan	1,61E+5	1,08E+4	-1,63E+4	2,93E+4	0,9889	2,4E-13	9,1E-13
(-)- α -Cedren	9,65E+5	1,86E+3	-1,07E+2	5,89E+3	0,9990	4,1E-13	1,6E-12
(-)-trans-Caryophyllen	3,57E+4	6,50E+2	-9,48E+2	2,14E+3	0,9991	1,1E-12	4,2E-12
α -Humulen	9,75E+4	1,78E+3	-3,84E+3	7,09E+3	0,9991	4,0E-13	1,5E-12
n-Pentadecan	1,63E+5	2,79E+3	-7,80E+3	8,43E+3	0,9992	2,4E-13	9,2E-13

Für beide Auswertemethoden des SIM-Modus zeigt sich anhand von Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10, daß die Achsenabschnitte, die durch lineare Regression ermittelt wurden, bis auf wenige Ausnahmen, in den Fehlergrenzen des Achsenabschnitts liegen. Der Vergleich der beiden Auswertemodi im SIM zeigt, daß eine Auswertung über Target-Ionen aufgrund geringerer Empfindlichkeiten zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenzen um etwa den Faktor 1,5 führt.

Dieser Modus ist somit hochempfindlich und ermöglicht über eine geschickte Wahl der Target-Ionen die Quantifizierung von Substanzen die im Massenscan-Modus aufgrund unzureichender Auflösung nicht auswertbar sind. Die Software bietet die Möglichkeit über den „Extracted Ion Mode“ aus jedem Massenscan-Chromatogramm ein solches Chromatogramm nur für das Target-Ion zu erstellen und quantifizieren. Die Umwandlung von Massenscan-Chromatogrammen in Extracted-Ion-Chromatogramme führt allerdings nicht zu Empfindlichkeiten wie im SIM-Modus, da die Scan-Zeiten einzelner Ionen sehr viel geringer als im SIM-Modus sind.

4.6.5 Kalibration im TTI-Modus

Die Kalibration erfolgte durch die jeweils dreimalige Injektion der sieben Kalibrationslösungen und Auswertung der Chromatogramme mit dem RTE-Integrator. Für den Betrieb im TTI-Modus läßt sich nur noch eine untere Grenze des Massenbereichs definieren, die hier auf m/z 35 gesetzt wurde. Vorteil dieses Modus ist, daß, wie bei einem Flammenionisationsdetektor (FID), ein kontinuierliches Signal erzeugt wird. Dafür verbleibt aber, ebenfalls wie beim FID, auch nur noch die Möglichkeit der Substanzidentifizierung über die Retentionszeit. Das Rauschen ist wie im Fall des Massenscan-Modus statistisch. Das mittlere Rauschen beträgt drei Flächeneinheiten und weist eine Standardabweichung von zwei Flächeneinheiten auf. Die statistischen Daten, Empfindlichkeiten sowie Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen der Substanzen zeigt Tabelle 4.11.

In diesem Modus verbleiben für die Kalibrationsgeraden nach Berücksichtigung des Standardfehlers im Achsenabschnitt häufig positive Achsenabschnitte (Tabelle 4.11), die von den Flächeneinheiten her im Bereich von 20 % der Flächeneinheiten der kleinsten untersuchten Konzentration liegen (vgl. Abbildung 4.5). Die Kalibrationsgeraden für den TTI-Modus, die mit den gleichen Kalibrationslösungen wie sie für die anderen Modi verwendet wurden ermittelt wurden, scheinen ein Hinweis auf eine eingeschränkte Linearität des Systems in diesem Modus zu sein, wenn dies auch in diesem Konzentrationsbereich fraglich ist. Betrachtet man nur die kleinsten fünf Konzentrationen, verbessert sich gleichzeitig die Korrelationskoeffizient und der Achsenabschnitt wird vermindert. Die Möglichkeit der Kalibration in diesem Modus muß genauer untersucht werden. Die errechneten Nachweisgrenzen liegen in der gleichen Größenordnung, wie sie im SIM-Modus gefunden wurden. Dies ist trotz geringer Empfindlichkeiten, wegen des geringen Rauschens möglich. Die Quantifizierungsgrenze ist hier bei einer Mindestpeakfläche von ca. 100 Flächeneinheiten erreicht und beläuft sich somit auf die in Tabelle 4.11 zusammengestellten Werte in g.

Tabelle 4.11: Statistische Parameter der linearen Regression sowie daraus ermittelte Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen der Substanzen für die Kalibration im TTI-Modus.

Substanzen	m [FE/ng]	Δm [FE/ng]	b [FE]	Δb [FE]	r	w [g]	q [g]
n-Heptan	1,32E+4	7,56E+2	5,51E+3	2,40E+3	0,9919	5,2E-13	7,6E-12
Hexanal	1,13E+4	6,17E+2	3,14E+3	1,78E+3	0,9926	6,1E-13	8,9E-12
trans-2-Hexen-1-al	1,00E+4	5,28E+2	2,54E+3	1,68E+3	0,9932	6,9E-13	1,0E-11
(Z)-3-Hexen-1-ol	1,14E+4	5,84E+2	2,05E+3	2,10E+3	0,9935	6,0E-13	8,8E-12
Tricyclen	1,59E+4	8,79E+2	5,26E+3	3,26E+3	0,9925	4,3E-13	6,3E-12
(\pm)- α -Pinen	1,54E+4	8,36E+2	3,61E+3	2,34E+3	0,9927	4,5E-13	6,5E-12
Camphen	1,33E+4	7,35E+2	4,13E+3	2,73E+3	0,9924	5,2E-13	7,5E-12
(+)-Sabinen	1,36E+4	6,86E+2	2,03E+3	1,61E+3	0,9938	5,1E-13	7,3E-12
(1S)- β -Pinen	1,61E+4	8,81E+2	5,81E+3	3,91E+3	0,9926	4,3E-13	6,2E-12
Myrcen	8,75E+3	4,43E+2	2,25E+3	1,95E+3	0,9937	7,9E-13	1,1E-11
n-Decan	1,97E+4	1,01E+3	4,02E+3	2,41E+3	0,9935	3,5E-13	5,1E-12
(R)-(-)- α -Phellandren	1,72E+4	8,90E+2	2,83E+3	2,12E+3	0,9934	4,0E-13	5,8E-12
(+)-3-Caren	1,37E+4	7,54E+2	3,66E+3	2,46E+3	0,9925	5,0E-13	7,3E-12
R-(+)-Limonen	1,94E+4	9,89E+2	4,11E+3	2,72E+3	0,9936	3,5E-13	5,1E-12
Eucalyptol	1,62E+4	9,38E+2	6,73E+3	4,12E+3	0,9917	4,3E-13	6,2E-12
γ -Terpinen	1,58E+4	8,79E+2	4,44E+3	2,93E+3	0,9923	4,4E-13	6,3E-12
n-Undecan	1,92E+4	1,52E+3	1,04E+4	4,08E+3	0,9948	3,6E-13	5,2E-12
Nonanal	1,51E+4	8,30E+2	4,57E+3	3,42E+3	0,9925	4,6E-13	6,6E-12
n-Dodecan	2,22E+4	1,13E+3	3,42E+3	2,76E+3	0,9936	3,1E-13	4,5E-12
Decanal	1,70E+4	8,61E+2	3,73E+3	2,94E+3	0,9937	4,0E-13	5,9E-12
(1S)-(-)-Verbenon	1,33E+4	7,22E+2	4,40E+3	3,00E+3	0,9927	5,2E-13	7,5E-12
n-Tridecan	2,31E+4	1,13E+3	3,58E+3	3,02E+3	0,9940	3,0E-13	4,3E-12
n-Tetradecan	2,35E+4	1,14E+3	3,43E+3	3,09E+3	0,9942	2,9E-13	4,3E-12
(-)- α -Cedren	1,76E+4	9,21E+2	4,06E+3	2,92E+3	0,9932	3,9E-13	5,7E-12
(-)-trans-Caryophyllen	1,79E+4	9,05E+2	3,47E+3	2,96E+3	0,9936	3,9E-13	5,6E-12
α -Humulen	1,84E+4	9,35E+2	4,88E+3	3,74E+3	0,9936	3,8E-13	5,4E-12
n-Pentadecan	2,40E+4	1,19E+3	3,93E+3	3,60E+3	0,9939	2,9E-13	4,2E-12

Aufgrund der hohen Nachweisempfindlichkeit wie sie schon im Massenscan-Modus erzielt wird, sollte es möglich sein den Trägergasstrom nach der Trennsäule zu splitten und neben dem Massenfiter einen FID zu betreiben. Diese Variante sollte dem Betrieb des Gerätes im TTI-Modus vorgezogen werden.

Einige Kalibrationsgeraden für ausgewählte Substanzen in den verschiedenen Modi zeigt die folgende Abbildung. Für alle vier Detektionsmodi wird die jeweils beste und schlechteste Kalibrationsgerade dargestellt. Als Fehlerbalken sind die Fehler in der Konzentration und die Standardfehler des Mittelwertes der Flächeneinheiten eingetragen. Diese Fehlerbalken sind häufig nicht zu erkennen, da die Fehler relativ klein sind.

4.6 Ermittlung spezifischer Parameter der Methode der Flüssiginjektion

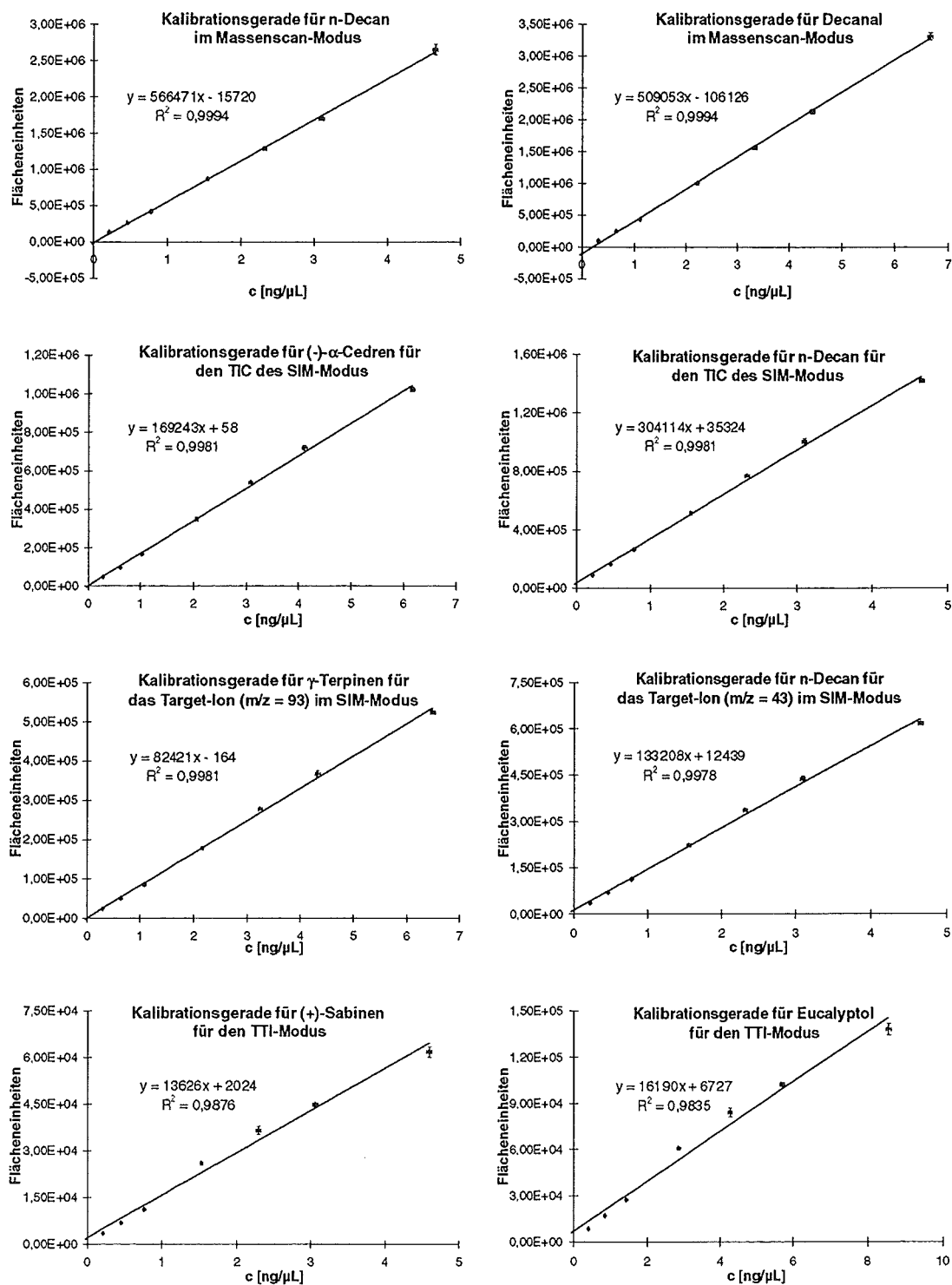


Abbildung 4.5: Die jeweils beste und schlechteste Kalibrationsgerade für die vier Auswertetechniken in den drei Detektormodi. Eingezeichnet sind die Gauß'schen Fehler in der Konzentration und die Standardfehler der Mittelwerte der Flächeneinheiten.

4.6.6 Untersuchungen zur spezifischen molaren Empfindlichkeit (Response)

Untersuchungen zur Response bleiben auf den Massenscan- und TTI-Modus beschränkt. Für den SIM-Modus ist aufgrund der unterschiedlichen Fragmentierung selbst isomerer Terpene keine einheitliche Response zu erwarten.

Die ermittelten Empfindlichkeiten lassen eine Beschreibung des Response-Verhaltens des Detektors zu. Wäre das Ansprechverhalten des Detektors proportional zur Masse wie man es für Flammenionisationsdetektoren findet, müßte sich bei Division der Empfindlichkeit durch die molare Masse ein konstanter Wert, der *molare Responsefaktor*, ergeben. Da bei einem MSD, im Gegensatz zu einem FID, nicht alle Fragmente den Detektor erreichen (abhängig vom Scan-Bereich), ist nicht mit einer strengen Massen-Response zu rechnen. Die Responsefaktoren sind im folgenden Diagramm für den Massenscan- und TTI-Modus gegenübergestellt und auf die Response für α -Pinen normiert.

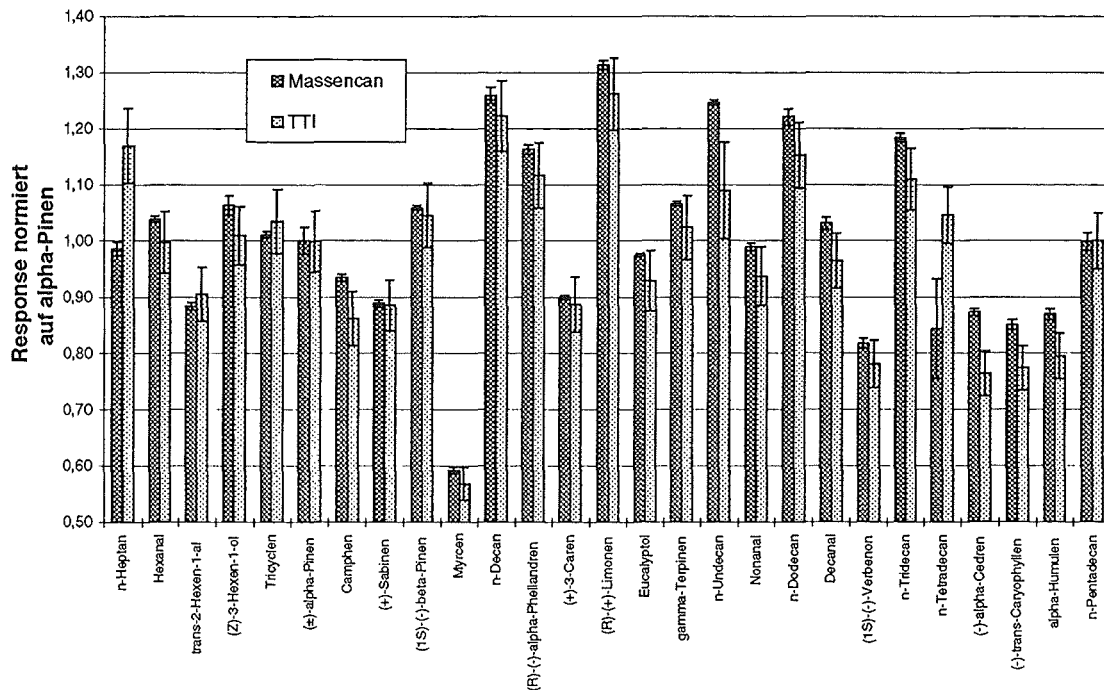


Abbildung 4.6: Gegenüberstellung der Response im Massenscan- und TTI-Modus unter Normierung auf α -Pinen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Standardfehlern der Steigung aus den Daten der linearen Regression.

Die Ermittlung der Response, die streng genommen nur für kontinuierlich arbeitende Detektoren wie den FID zu erwarten ist, ist von Interesse, da bei bekanntem Response-Verhalten Korrekturen - Responsefaktoren - angebracht werden können, die es erlauben, die Konzentrationen unbekannter Verbindungen in erster Näherung anzugeben. Die gefundene relativ einheitliche Response ist für einen MSD als recht gut einzuordnen, da die meisten Abweichungen 20 % unterschreiten. Die Alkane weisen mit Ausnahme des Tetra- und Pentadecans eine höhere Response auf, was auf die größere Empfindlichkeit

des Detektors auf kleinere Massen oder mehr detektierte Fragmente zurückgeführt werden kann. Die Alkane zeigen Fragmente mit im Mittel kleineren Massen als die Terpene. Die Verläufe der Response beider Modi sind bis auf die Substanzen Heptan und Tetradecan weitgehend identisch. Die Untersuchung des Response-Verhaltens kann auch genutzt werden, um Hinweise auf mögliche Fehler bei der Kalibration zu erhalten. Myrcen weist etwa in beiden Modi eine viel geringere Response auf, was ein Hinweis auf nicht statistische Fehlerquellen, wie Fehler bei der Herstellung der Kalibrationslösungen, Wandverluste oder auch unvollständige Desorption im Injektor, sein kann. Wie auch das Limonen, das eine sehr hohe Response zeigt, fragmentiert Myrcen anders als die meisten anderen Terpene und bildet als stärkstes Fragment ein Ion der Masse 41. Limonen hingegen unterliegt einer Retro-Diels-Alder-Reaktion und bildet so Fragmente der Masse 68 [BAALIOUMER & MEKLATI, 1991]. Die drei Sesquiterpene ähneln einander sehr im Responseverhalten, obwohl sich Cedren in der Fragmentierung von Caryophyllen und Humulen unterscheidet. Die für Sesquiterpene gefundene Response ist aber geringer als die der anderen Verbindungen.

5 Beschreibung der Kalibrationsquelle

Da die Methode zur Bestimmung der Empfindlichkeit und Kalibration, wie sie für die Flüssiginjektion ermittelt wird, nicht ohne weiteres auf die Methode der Thermo-desorption übertragen werden kann, wird im Institut für atmosphärische Chemie (ICG 3) eine Kalibrationsquelle zur Probenahme verschiedener relevanter Komponenten aus der Gasphase betrieben. Um diese Permeationsquelle zur Kalibration nutzen zu können, ist es nötig, eine gründliche Charakterisierung der Kalibrationsquelle durchzuführen. Es müssen Langzeitstabilität und Linearität der Quelle als Kalibrationsmedium gewährleistet sein.

5.1 Aufbau der Permeationsquelle

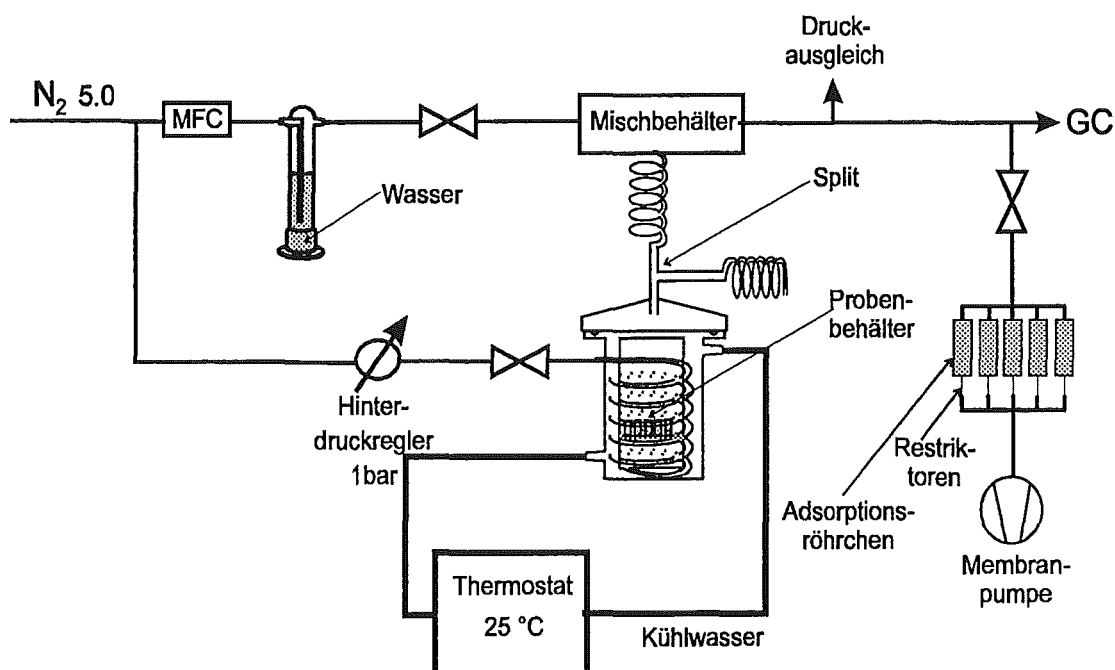


Abbildung 5.1: Aufbau der Kalibrationsquelle.

Es wurden identische Materialien wie sie an der Expositionskammer Verwendung finden zum Aufbau der Permeationsquelle genutzt. Aufgrund der strukturell bedingten Reaktivität der Terpenkomponenten, die erfahrungsgemäß an Metalloberflächen zersetzt werden können [SCHUH, 1995] oder auch zu Umlagerungen neigen können, werden zum Aufbau der Quelle nur Glas und Teflonbauteile (PTFE oder PFA) eingesetzt. Desweiteren wird das Gasgemisch angefeuchtet. Dies geschieht, da so Wandeffekte vermindert werden [RUDOLPH, 1995], um der Luftfeuchtigkeit im Kammerausgang Rechnung zu tragen und den Einfluß der Anreicherung von Wasser auf dem Adsorptionsröhrchen bei der Kalibration zu berücksichtigen.

Das eigentliche Gefäß, das die hochreinen Substanzen enthält, ist doppelwandig und aus Duran-Glas gefertigt. Dies ist nötig, da das Gefäß zur Realisierung konstanter Abdampfraten der Substanzen einerseits mit einem Thermostaten auf 25 °C temperiert wird. Es wird mit Stickstoff (Qualität 5.0, Messer Griesheim GmbH) unter etwa 10^5 Pa Überdruck gespült, um die verdampften Substanzen aus dem Gefäß zu transportieren. Die Substanzbehälter stehen auf einer Lochschlitzplatte aus Glas, die von unten mit Stickstoff, der aus einem Glasrohr verwirbelt wird, umspült wird. Im Deckel ist ein Glasrohr eingeschmolzen, das die Substanzen passieren müssen. Am Ausgang des Deckels ist ein T-Stück aus Glas angebracht. Dieses T-Stück ist mit zwei Kapillaren verschraubt, die als Split dienen, um die Konzentrationen der Substanzen auf ein Maß, wie es für die Kalibration sinnvoll ist, zu reduzieren. Zum einen fungiert eine 1/8-Zoll-Edelstahlkapillare (Innendurchmesser 0,25 mm) als Ablauf und zum anderen wird der Fluß über eine desaktivierte 1/16-Zoll-Fused-Silica-Kapillare (Innendurchmesser 0,1 mm) gemindert. Um den Split auf etwa 1:100 einzustellen läßt sich die nötige Kapillarlänge mit Hilfe des Hagen-Poiseuilleschen-Gesetzes abschätzen:

$$l = \frac{\Delta P \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot F} \quad (5.1)$$

l = Kapillarlänge [cm]

ΔP = Druckdifferenz über die Kapillare [mPa]

r = Kapillarradius [cm]

η = Viskosität von Stickstoff [mPa · s] (182,7 mPa · s für Luft bei 18 °C [WEAST, 1988])

F = Kapillarfluß [cm³/s]

Dieses reduziert sich aufgrund des Verhältnisses zweier Kapillaren auf:

$$\frac{F_2}{F_1} = \frac{r_2^4 \cdot l_1}{r_1^4 \cdot l_2} \quad (5.2)$$

Resultierend ist bei einer Länge der Edelstahlkapillare von 0.5 m eine Länge der Fused-Silica-Kapillare von etwa 1 m. Da die Konzentration der Kohlenwasserstoffe am Ausgang der Fused-Silica-Kapillaren immer noch recht groß ist, mündet diese Kapillare in einen Mischungsbehälter aus Glas, der mit etwa einem Liter Stickstoff (Qualität 5.0, Messer Griesheim GmbH) durchspült wird. Alle Leitungen, die an der Kalibrationsquelle verwendet werden, sind aus Teflon (PTFE, Außendurchmesser 6 mm), das, neben Glas, die besten Eigenschaften bezüglich des zerstörungsfreien Durchleitens von terpenoiden Kohlenwasserstoffen aufweist. Die nötige Konstanz des Druckes, die für das Gleichbleiben der Flüsse notwendig ist, wird durch den Einsatz eines Hinterdruckreglers erreicht, der den Druck im Permeationsgefäß regelt. Der Fluß, der zur Verdünnung genutzt wird, wird mit einem Massenflußregler (0 - 10 L, Brooks, Veenendaal, NL) gesteuert. Dieser Verdünnungsfluß passiert eine mit Milli-Q-Wasser (Millipore SA, Molsheim, F) gefüllte Waschflasche nach Thielert (mit Fritte G1). Dadurch wird die Luft

befeuchtet. Das das Verdünnungsgefäß verlassende Gasgemisch versorgt drei verschiedene Gaschromatographen und ist zusätzlich mit einem Druckausgleich versehen. Die Wägungen und Flußmessungen wurden in Abständen zwischen 2 Tagen und 2 Wochen durchgeführt. Zu beachten ist, daß die Flüsse mit dem Luftdruck und der Temperatur außerhalb der Permeationsquelle variieren.

5.2 Prinzip der Kalibration mit der Permeationsquelle

Die Substanzen, die kalibriert werden sollen, befinden sich einzeln in Glasgefäßen. Die Septen der Deckel der Behälter sind je nach Dampfdruck bzw. Verdampfungsenthalpie der Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen großen Lochstanzern durchstoßen und die Löcher sind mit Teflonmembranen (Porafil PTFE-Membranfilter, Porengröße 0,45 μ , Macherey-Nagel GmbH, Düren, D) abgedeckt, damit keine Partikel in die Gefäße fallen können. Durch die regelmäßige Verfolgung der Gewichtsabnahme der Behälter mittels Wägung auf einer Analysenwaage erhält man mittlere Abdampfraten der verschiedenen Substanzen. Die Mittelung der über Wochen mehrfach gemessenen Flüsse durch die beiden Kapillaren, die den Split bilden, erlaubt die Angabe eines durchschnittlichen Split-verhältnisses und unter weiterer Berücksichtigung des gemittelten Verdünnungsstromes ergeben sich für den Ausgang des Verdünnungsgefäßes Abdampfraten in ng pro Minute oder auch als Mischungsverhältnisse (ppbV).

Da die Probenahme auf die Adsorptionsröhrchen mittels einer Vakuumpumpe über Restriktoren wie Flow-Controller oder auch einfach Kapillaren mit entsprechenden Innendurchmessern und Längen regelbar ist, ist es sinnvoll die Abdampfraten pro Liter Stickstoff zu berechnen, da sich das angereicherte Volumen als Produkt aus dem Fluß durch den Restriktor und der Anreicherungszeit ergibt. Wichtig ist bei der Restriktion über Kapillaren, daß der Fluß durch den Restriktor sehr viel kleiner ist als der Fluß, der sich durch den Widerstand des mit Adsorbens gefüllten Röhrchens ergibt.

Bei bekannten Mischungsverhältnissen und einer Langzeitstabilität der Permeationsquelle ist eine Kalibration möglich. Durch Variation der Anreicherungszeit und somit des Anreicherungs Volumens oder durch Veränderung der Mischungsverhältnisse über den Massenflußregler kann bei verschiedenen Konzentrationen kalibriert werden. Weiterhin ist die Linearität durch Variation der Anreicherungs volumina zu überprüfen, da es etwa zum Durchbruch leichtflüchtiger Substanzen auf den Adsorbentien kommen kann.

5.3 Auswahl der Substanzen für die Kalibrationsquelle

Zum Vergleich der Empfindlichkeiten und Kalibrationsgeraden mit den bei der Flüssiginjektion erhaltenen, wurden soweit möglich identische Substanzen verwendet. Das Permeationsgefäß ermöglicht die gleichzeitige Kalibration von 18 Substanzen. Ein Einstellplatz wird durch ein leeres Probengefäß belegt, das als Kontrolle bei der Wägung der Probengefäße auf der Analysenwaage dient.

Tabelle 5.1: Auswahl sowie Herkunft und Reinheit der Substanzen der Terpenquelle.

Substanz	CAS-Nummer	Reinheit [%]	Herkunft
Isopren	78-79-5	99	Aldrich
n-Hexan	110-54-3	> 99	Merck
Octadeuterotoluol	2037-26-5	> 99,9	Aldrich
Tricyclen	508-32-7	> 98	Fluka
(±)- α -Pinen	2437-95-8	98	Aldrich
(+)-Sabinen	2009-00-9	> 99	Fluka
(1S)- β -Pinen	18172-67-3	99	Aldrich
(R)-(-)- α -Phellandren	4221-98-1	\approx 99	Fluka
(+)-3-Caren	13466-78-9	95	Aldrich
(R)-(+)-Limonen	5989-27-5	97	Aldrich
Eucalyptol	470-82-6	\approx 99	Fluka
γ -Terpinen	99-85-4	95	Aldrich
n-Undecan	1120-21-4	>99	Aldrich
Nonanal	124-19-6	95	Aldrich
(-)- α -Cedren	469-61-4	> 99	Fluka
(-)-trans-Caryophyllen	87-44-5	\approx 99	Fluka
α -Humulen	6753-98-6	> 98	Fluka

Zusätzlich zu einigen Komponenten, die bei der Flüssiginjektion untersucht wurden, können mit der Methode der Thermodesorption nun auch niedrigersiedende Komponenten berücksichtigt werden, die bei der Flüssiginjektion, mit n-Hexan als Lösungsmittel durch Retentionszeiten im Bereich der Lösungsmittelausblendung nicht detektierbar waren. Besonders hervorzuheben ist dabei vor allem der Grundbaustein aller terpenoider Substanzen, das Isopren (2-Methyl-1,3-butadien), aber auch das n-Hexan selbst. Zwei weitere Stellplätze werden zur Überprüfung von Substanzen, die als interne Standards dienen, benötigt. Diese Substanzen, die gesichert als nicht biogen emittiert gelten müssen, dürfen keine Überlagerungen mit Retentionszeiten der zu kalibrierenden Substanzen aufweisen und die Fragmente müssen den zu untersuchenden Fragmentmassen ähneln, da die Empfindlichkeit eines Massenspektrometers über den Massenbereich variiert. Gewählt wurden n-Undecan und Octadeuterotoluol.

5.4 Überprüfung der Langzeitstabilität der Permeationsquelle

5.4.1 Erläuterung des verwendeten Analysensystems

Die Verifizierung der Stabilität und Linearität der Kalibrationsquelle erfolgte mittels eines kommerziellen Gaschromatographie-Systems der Fa. Airmotec (Airmotec AG, Illnau, CH). Dabei handelt es sich um das Modell HC1010, das für die vollautomatische Analyse von Kohlenwasserstoffen konzipiert wurde. Die Probenahme erfolgt bei Raumtemperatur in Glasröhrchen, die mit zwei verschiedenen festen Adsorbentien gepackt sind. Als Adsorbermaterialien dienen dabei Carbotrap, ein graphitisierter Ruß und Carbosieve S III (beide Fa. Supelco), ein Kohlenstoffmolekularsieb im Volumen-

verhältnis 3:1. Die Probe strömt zunächst über die Carbotrap-Phase, die zum Sammeln von C₅- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffen geeignet ist [SUPELCO, 1986] und dann über die Carbosieve S III-Phase. Darauf sollen auf dem Carbotrap durchgebrochene, leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe quantitativ adsorbiert werden. Die Fixierung der Adsorbentien in den Glasröhrchen erfolgt mit silanisierter Glaswolle (Alltech Associates Inc., Deerfield, USA), um das Mitreißen von Adsorbens-Partikeln mit der Probenluft zu verhindern. Sechs dieser Glasröhrchen sind symmetrisch auf einer motorgetriebenen Drehtrommel angeordnet, wodurch ermöglicht wird, daß ein Röhrchen angereichert werden kann, während ein anderes desorbiert wird. Die Desorption erfolgt mit Wasserstoff als Trägergas bei 300 °C in eine Zwischenfokussierung, wo die desorbierten Substanzen auf einer mikrogepackten Säule bei 40 °C gesammelt werden. Bei der Zwischenfokussierung handelt es sich um eine etwa 18 cm lange Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm, die auf einer Länge von 5 cm mit Carbopack B (Supelco) als Adsorbens, das ebenso wie Carbotrap ein graphitisierter Ruß ist, gefüllt ist. Dieses Adsorbentmaterial eignet sich zum Rückhalten aller hochsiedenden Kohlenwasserstoffe [FIGGE ET AL., 1987]. Ein scharfes Aufgabeprofil wird durch schnelles Aufheizen der Zwischenfokussierung auf 300 °C in ca. einer Sekunde erreicht. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt auf einer DB5-Kapillarsäule (J & W Fisons, Folsom, CA, USA) von 15 m Länge und einem Innendurchmesser von 0,25 mm bei einer Filmdicke von 1 µm. Die Überführung der Probe auf die Kapillarsäule erfolgt bei einer Temperatur des Gradienten-Ofens von 40 °C, der dann mit einer Heizrate von 20 °C pro Minute auf die Endtemperatur von 140 °C geregelt wird. Die Endtemperatur wird für zwei Minuten gehalten und anschließend folgt eine Ausheizphase der Trennsäule für fünf Minuten bei 160 °C. Der Nachweis der getrennten Kohlenwasserstoffe erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID), der bei einer Temperatur von 180 °C betrieben wird. Die gesamte Prozeßsteuerung sowie die Vorverarbeitung und Abspeicherung der Daten für eine mögliche Nachbearbeitung erfolgt über einen Personal Computer, der über eine serielle Schnittstelle mit dem Gaschromatographen verbunden ist. Eine detaillierte Charakterisierung des Gaschromatographen liefert SCHMITZ [1993].

5.4.2 Auswertung und Diskussion

Der oben beschriebene Gaschromatograph Airmotec HC1010 wurde im Dauerbetrieb an der Kalibrationsquelle eingesetzt. Anhand der über Wochen erhaltenen Chromatogramme läßt sich ein Verlauf darstellen, der Aussagen über die Permeationsquelle in bezug auf Langzeitstabilität und auch mögliche Wandverluste der verwendeten Substanzen erlaubt. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß aufgrund der geringen Flexibilität des als Routinemeßgerät ausgelegten Gaschromatographen, eine Detektion der Sesquiterpenkomponenten unmöglich war. Eine weitere Unsicherheit ergibt sich aufgrund von Memory-Effekten für die Substanzen Isopren, n-Hexan und Octadeuterotoluol.

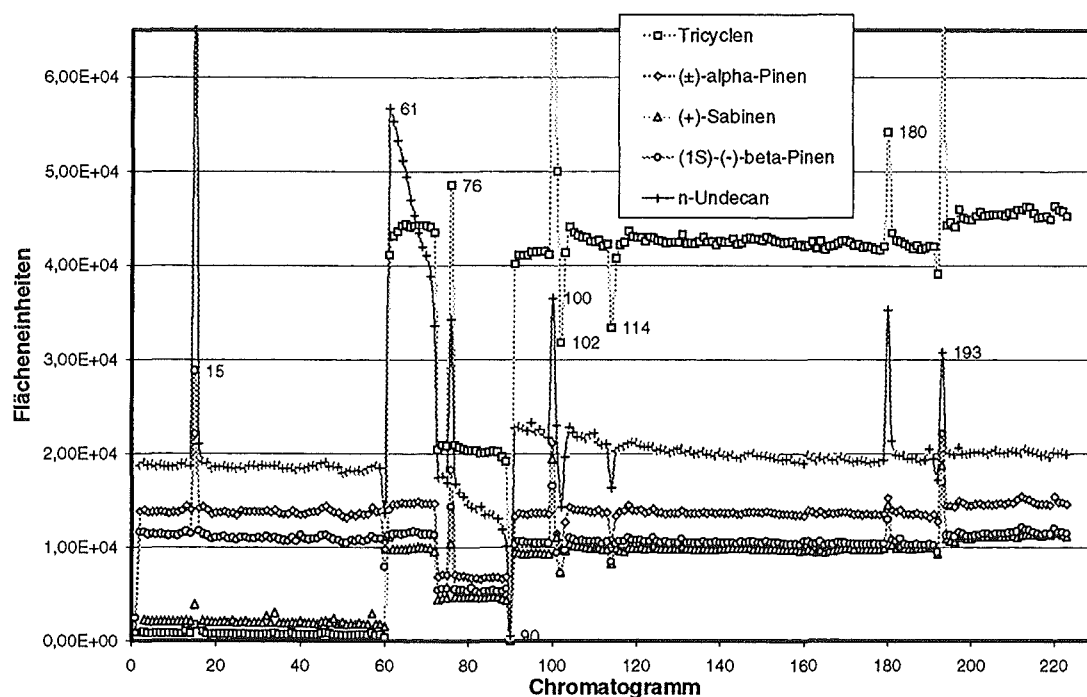


Abbildung 5.2: Darstellung der Langzeitstabilität der Permeationsquelle durch Auftragung der Flächeneinheiten in Abhängigkeit der Chromatogramme für ausgewählte Terpene der Kalibrationsquelle über einen Zeitraum von etwa zwei Wochen. Die Ausreißer der Chromatogramme 15, 61, 76, 90, 100, 102, 114, 180 und 193 sind eindeutig mit Manipulationen an der Quelle korreliert (s. Text).

Abbildung 5.2 verdeutlicht die Langzeitstabilität der Permeationsquelle über einen Zeitraum von ca. zwei Wochen (16.03.-31.03.1995) für ausgewählte Substanzen. Es ist zu entnehmen, daß die Quelle sehr stabil läuft, solange keine Arbeiten an dem Behälter durchgeführt werden. Die Schwankungen der Flächeneinheiten, die mit dem Airmotec HC1010 ermittelt wurden, liegen in einem Bereich von weniger als fünf Prozent. Die Ausreißer einiger Chromatogramme (15, 61, 76, 90, 100, 102, 114 sowie 180 und 193) lassen sich eindeutig mit Ereignissen zur Ermittlung der Verdünnungsverhältnisse, wie der Messung von Flüssen und Wägungen, korrelieren. Der starke Anstieg und die anschließende langsame Abnahme der Flächeneinheiten des Undecans lassen sich dadurch erklären, daß der Behälter bei der Entnahme zur Wägung umgefallen ist. Die damit verbundene Benetzung der Teflonmembran führt zu dem beobachteten Phänomen. Die Substanz Tricyclen ist erst zwischen Chromatogramm 60 und 61 in die Permeationsquelle gestellt worden, wurde allerdings auch schon vorher in geringen Mengen detektiert, was darauf hinweist, daß sie als Verunreinigung in anderen Terpenstandards enthalten ist. Die Substanz Sabinen ist zwischen Chromatogramm 60 und 61 nachgefüllt worden, was die Veränderung der detektierten Substanzmenge erklärt. Für die Bereiche der Chromatogramme zwischen 74 und 90 sowie ab 194 erkennt man die Veränderung der Flüsse bzw. eine Variation der Druckeinstellung des Hinterdruckreglers. Mit Änderung des Drucks ändern sich die Flüsse durch die Kapillaren, die den Split bilden und umgekehrt proportional dazu die Mischungsverhältnisse der Substanzen. Das bedeutet, daß die Linearität der Permeationsquelle gegeben ist. Weiterhin ist anhand der

Abbildung auch zu erkennen, daß Änderungen des Flusses zu einer schnellen Einstellung, d. h. im Bereich kleiner einer halben Stunde, eines neuen stationären Zustandes führen. Dies zeigt, daß für die dargestellten Substanzen keine bedeutenden Wandeffekte wirksam sein können. Aufgrund der Linearität und Stabilität ist die Permeationsquelle als Kalibrationsmedium geeignet.

6 Experimente zur Thermodesorption

6.1 Beschreibung der Adsorptionsröhrchen

Bei den Adsorptionsröhrchen die im TDS des GC-MS-Systems verwendet werden handelt es sich um 6 mm Glasrohre von 17,8 cm Länge, die einen Innendurchmesser von 4 mm aufweisen. Als Adsorptionsmedium wurde eine Kombination der Adsorbentien Tenax TA und Carbotrap gewählt, die sich bei ähnlichen Arbeiten anderer Arbeitsgruppen bewährt haben [HOFFMANN, 1992; WEDEL, 1995]. Es wurden jeweils etwa 110 mg Tenax TA (Enka Research Institute), ein poröses Polymer auf 2,6-Diphenyl-p-Phenylenoxid-Basis, mit einer Korngröße von 60/80 mesh ($\approx 0,25 - 0,18$ mm lichte Maschenweite) und etwa 40 mg Carbotrap (Supelco Inc.), ein graphitisierter Kohlenstoff, mit einer Korngröße von 20/40 mesh ($\approx 0,82 - 0,40$ mm lichte Maschenweite) in die Glasröhrchen gefüllt. Die Fixierung und Trennung der Adsorbentien erfolgt mit silanisierter Glaswolle (Alltech Associates Inc.). Die Probenahme erfolgt nun so, daß die Proben mit einer Vakuumpumpe (Typ MZ 2, Vacuubrand) zunächst über das Tenax TA und dann über das Carbotrap gezogen werden. Da der Verdacht besteht, daß die Sesquiterpene an den Bruchstellen, die beim Stopfen der silanierten Glaswolle entstehen, zerstört werden [SCHUH, 1995], wurden in einen Teil der Adsorptionsröhrchen vor ihrer Füllung Glasfritten (Porosität G1 = 100 - 160 μm max. Porenweite) eingeschmolzen.

6.2 Vorbereitung der Adsorbentien und Adsorptionsröhrchen

Nach der Befüllung der Glasrohre wurden diese mit Swagelock-Edelstahl-Verschraubungen mit Graphit- oder Vespel-Graphit-Ferrules (Alltech Associates Inc.) an einen Gasverteiler angeschlossen und für mindestens 20 Stunden unter einem Stickstoffstrom (Qualität 5.0) von ca. 30 mL/min bei etwa 280 °C ausgeheizt. Zur anschließenden Lagerung wurden die Adsorptionsröhrchen mit Swagelock-Edelstahl-Blindverschraubungen mit Teflon-Ferrules verschlossen. Blank-Messungen der so vorbereiteten Probenröhrchen zeigten sehr viele Verunreinigungen, so daß eine Vorreinigung der Adsorbentien erforderlich wurde (s. Abschnitt 6.2.1). Tenax TA enthält z. B. noch Monomeranteile, die durch Extraktionsprozesse mit Methanol, Benzol oder Aceton entfernt werden können [HOFFMANN, 1992; HOLZER ET AL., 1977; PELLIZZARI ET AL., 1975].

6.2.1 Vorreinigung der Adsorbentien durch Soxhlet-Extraktion

Zur Verbesserung der Hintergrundwerte wurden die Adsorbentien 24 Stunden im Soxhlet vorgereinigt. Als Extraktionshülse wurde ein Glasrohr verwendet, in das eine Fritte (G1) eingeschmolzen wurde. Die Extraktion erfolgte mit Methanol (p. a., Merck). Nach beendeter Extraktion wurden die Adsorbentien in der Hülse im Wasserstrahl-

vakuum filtriert, für etwa eine Stunde bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend direkt in die Glasröhrchen gefüllt. Die weitere Konditionierung der Adsorptionsröhrchen erfolgte wie oben beschrieben durch Ausheizen im Gasstrom. Die so vorbereiteten Adsorptionsröhrchen zeigten wesentlich bessere Blindwerte, die durch weiteres Ausheizen in der Thermodesorptionseinheit reduziert werden konnten.

6.2.2 Silanisierung der Glasrohre

Aufgrund von Literaturhinweisen [HOFFMANN, 1992] auf die Zersetzung von Terpenen, im speziellen des β -Pinens, wurden einige Röhrchen (zum Teil auch mit Fritten) vor dem Füllen mit Adsorbentien silanisiert. Als Silanisierungsmittel wurde Dimethyldichlorsilan (DMCS), ein starkes Silanisierungsmittel, gewählt. Zur Aktivierung der Oberflächen wurden die Glasröhrchen zunächst mit konzentrierter Salzsäure (Merck) gespült. Nach Trocknung wurden die Röhrchen in einen Kolben, der mit einem Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr (Silica-Gel) verbunden ist, gestellt. Wegen der extremen Hygroskopie des DMCS wurde die Luft mit Stickstoff (5.0, Messer Griesheim) aus der Apparatur ausgetrieben. Eine etwa 30 %-ige Lösung des DMCS (Macherey-Nagel) in Benzol (p. a., Merck) wurde in den Kolben gegeben und die Luft erneut mit Stickstoff ausgetrieben. Die Lösung wurde bis zum Sieden erhitzt und für ca. vier Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden die Glasröhrchen entnommen und zunächst mit Methanol (Merck), dann mit Milli-Q-Wasser gespült und schließlich im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die Röhrchen wurden wie in 6.1 beschrieben mit den Adsorbentien gefüllt und konditioniert. Die Silanisierung zeigt bis auf wenige Peaks silanisierter Verbindungen keinen Einfluß auf das Blank-Verhalten der Adsorptionsröhrchen.

6.3 Einfluß der Eigenschaften der Adsorptionsröhrchen auf die Wiederfindung angereicherter Substanzen

Um den Einfluß der Fixierung der Sorbentien durch Glaswolle oder Fritte und den Einfluß der Silanisierung auf die Meßwerte zu ermitteln wurden an der Kalibrationsquelle acht Röhrchen parallel gezogen. Dies waren vier mit Fritte und vier mit Glaswolle zur Begrenzung des Adsorbens, von denen jeweils zwei silanisiert waren. Die parallele Probenahme wurde mit einem sternförmigen gläsernen Verteiler realisiert, an dem die Adsorptionsröhrchen mit PTFE-Verschraubungen (Galtec Corporation, Chaska, Minnesota, USA) befestigt wurden. Der Verteiler ist über einen Absperrhahn aus PTFE (Galtec Corporation) mit der Kalibrationsquelle verbunden. Der Fluß durch die Röhrchen wurde durch, hinter den Röhrchen mit Swagelock Edelstahlverschraubungen mit Teflon-Ferrules befestigte, Edelstahlkapillaren mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm als Restriktoren begrenzt. Das Gasgemisch der Kalibrationsquelle wird mit einer Membranvakuumpumpe angesaugt, so daß eine Druckdifferenz von etwa 10^5 Pa herrscht. Bei einer Länge der Kapillaren von ca. 5 cm resultiert ein Fluß von etwa 25 mL/min. Untersuchungen zum Beitrag der Adsorptionsröhrchen zum Strömungswiderstand der

Kapillaren zeigten, daß aufgrund der Flüsse durch die Adsorptionsröhrchen bei ca. 10^5 Pa Druckdifferenz nahezu kein Einfluß der Adsorptionsröhrchen zu erwarten ist, so daß diese als Fehlerquelle für unterschiedliche Anreicherungs volumina ausgeschlossen werden können. Die Ermittlung der Flüsse erfolgte analog zu der der Kapillaren durch Ansaugen von Luft mit der gleichen Membranpumpe und einem Flußmeßgerät (ADM 3000, J & W Fisons Scientific) und lieferte Flüsse zwischen 900 und wenig mehr als 1000 mL/min. Die Berechnung des Gesamtflusses durch Adsorptionsröhrchen und Restriktor-Kapillare nach dem Widerstandsmodell liefert so Unterschiede gegenüber der Betrachtung der Kapillaren allein von deutlich weniger als 1 %. Dieser Fehler liegt somit in den Fehlergrenzen der Reproduzierbarkeit.

Die Probenahme erfolgte über 45 min, so daß ein Anreichervolumen von ca. 1125 mL resultiert. Gemessen wurde unter folgenden Gerätebedingungen:

Thermodesorptionseinheit:

Starttemperatur 20 °C, Heizrate 60 °C/min, Endtemperatur 250 °C,
Haltezeit 3 min
Temperatur des Ventilraums: 300 °C

Kaltaufgabesystem:

Starttemperatur -150 °C, Heizrate 10 °C/s, Endtemperatur 250 °C,
Haltezeit 3 min, Splitloszeit 1 min, Splitverhältnis 80 : 1

Gaschromatograph:

Temperaturprogramm: 40°C, 1 min, 5°C/min, 80 °C, 5 min, 5 °C/min,
170 °C, 1 min, 10 °C/min, 200 °C
Säulenkopfdruck: $7,6 \cdot 10^4$ Pa
GC-Interface-Temperatur: 250 °C

Massenselektiver Detektor:

Temperatur der Ionenquelle ca. 160 °C, Druck bei 40 °C Ofentemperatur
ca. 8 mPa, Scan-Bereich m/z 30 - 260, 3 Scans/s

Bei der Durchführung dieser Experimente war das Gerät noch nicht automatisiert. Das heißt, daß das 6-Wegeventil, das die Anreicherung steuert (Abbildung 3.1), nicht angeschlossen war. Das TDS war somit über eine Transferkapillare aus deaktiviertem Fused-Silica (Gerstel GmbH) direkt mit dem KAS verbunden. Als Liner wurde im Kaltaufgabesystem für diese Versuche ein ungefülltes Glasverdampferrohr mit Verwirbelungseinstichen genutzt, wie es auch für die Flüssiginjektion verwendet wurde. Bei Auswertung der Chromatogramme zeigten sich große Abweichungen der Flächeneinheiten der Peaks der Kalibrationssubstanzen selbst zwischen Chromatogrammen von Röhrchen gleicher Eigenschaften. Die Kapillaren, die als Restriktoren dienen, erwiesen sich aufgrund des sehr kleinen Innendurchmessers von 0,1 mm als sehr anfällig in bezug auf den Fluß. Dies kann z. B. daran liegen, daß sehr feine Adsorbenspartikel die Kapillare verstopfen können. Daher wurde es nötig den Fluß durch die Kapillaren nach jeder Probenahme mit einem Flußmeßgerät zu bestimmen. Die erhaltenen Flächeneinheiten müssen mit diesen Flüssen normiert werden. Die Flächeneinheiten der Röhrchen gleicher Eigenschaften wurden gemittelt. Trotz dieser Normierung durch Berücksichtigung der tatsächlichen Flüsse, die nach der Probenahme bestimmt wurden, zeigten sich, speziell

zwischen den nicht silanisierten Röhrchen mit silanisierter Glaswolle als Fixierung des Adsorbens, gravierende Unterschiede von bis zu 30 %, die auf ein stark abweichendes Anreicherungsvolumen hindeuten.

Zur Umgehung des Problems des variierenden Flusses durch die Adsorptionsröhrchen wurden die Flächeninhalte aller Substanzen jeweils auf n-Undecan als internem Standard normiert. Die folgende Abbildung zeigt die Mittelwerte der auf die Flächeneinheiten von n-Undecan normierten Flächeneinheiten einer Substanz für je zwei Röhrchen eines Typs im Vergleich für vier Röhrchentypen. Als Fehlerbalken ist die Standardabweichung der Flächeneinheiten der zwei Röhrchen eingezeichnet.

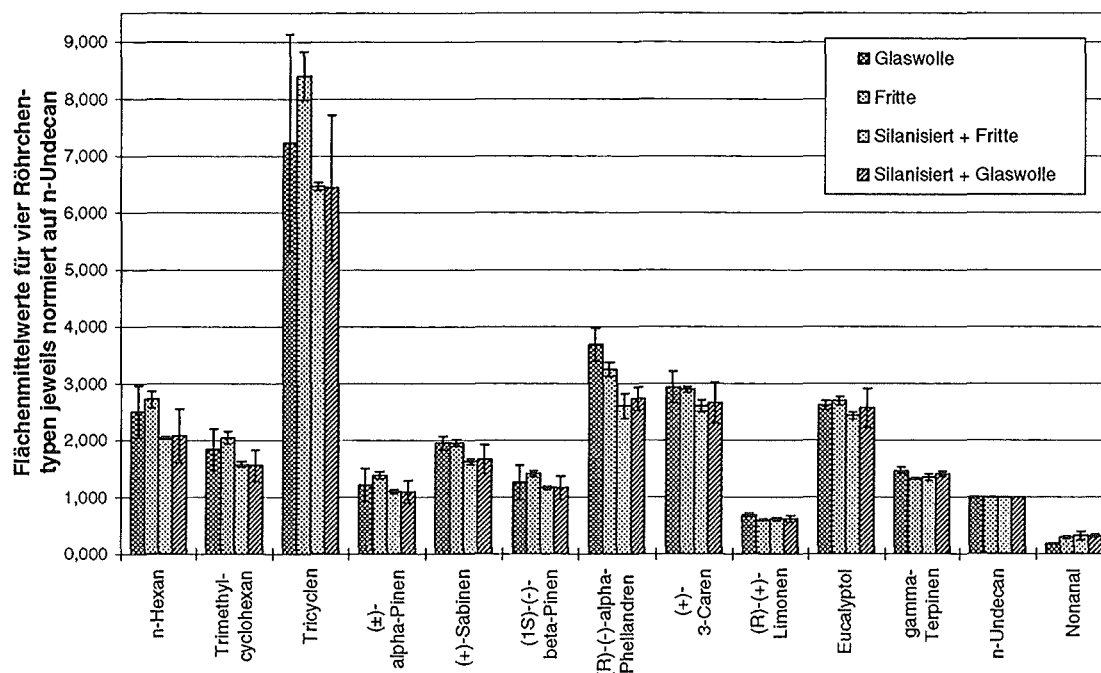


Abbildung 6.1: Vergleich der Adsorptionsröhrchentypen durch Auftragung der Mittelwerte der, auf die Flächeneinheiten von n-Undecan, normierten Flächeneinheiten einer Substanz für einen Röhrchentyp. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen.

Abbildung 6.1 verdeutlicht, daß die Vorbehandlung der Adsorptionsröhrchen für die untersuchten Substanzen keinen Einfluß auf die Wiederfindung hat. Die Unterschiede zwischen den Röhrchentypen sind in der Größenordnung von bis zu etwa 20 %, doch sind auch die Fehler dementsprechend groß. Dies ist auch darauf zurückzuführen, daß das Gerät vor der Automatisierung für die Methode der Thermodesorption schlechte Reproduzierbarkeiten lieferte, da an einem Ventil ein Leck war.

Auch wenn für die hier untersuchten Substanzen kein Einfluß des Röhrchentyps auf die Wiederfindung festgestellt werden konnte, sollen im weiteren silanisierte Adsorptionsröhrchen verwendet werden, da ein Einfluß auf die Wiederfindung anderer Substanzen nicht ausgeschlossen werden kann.

6.4 Optimierung der Methode der Thermodesorption

Nach Umbau des Gerätes auf automatischen Betrieb durch Einbau des 6-Wegeventils wurde die Methode der Thermodesorption optimiert. Eine Leitung aus PTFE wurde von der Kalibrationsquelle direkt mit dem beheizten Ventilraum verschraubt. Als Anhaltspunkt für die Optimierung dienen die Empfindlichkeiten, die für die entsprechenden Substanzen mit der Methode der Flüssiginjektion gefunden wurden. Zu optimieren sind alle Parameter, die mit der Thermodesorptionseinheit selbst und dem Kaltaufgabesystem in seiner Funktion als Zwischenfokussierung zusammenhängen. Dies sind die Wahl des Glasverdampferrohres und der Splitloszeit der Zwischenfokussierung, Aufheizraten und Endtemperaturen sowie Haltezeiten bei der Desorption im TDS und KAS, die Temperatur der Zwischenfokussierung während der Desorption, der Anreicherungs- und Desorptionsfluß und die Temperatur des Ventilraums, den die Transferkapillare durchläuft.

6.4.1 Wahl des Liners für die Zwischenfokussierung

Um den Liner des Kaltaufgabesystems zu untersuchen, wurden Gerätebedingungen, die den unter 6.3 beschriebenen glichen eingestellt. Abweichend dazu wurde die Haltezeit der Endtemperatur des TDS auf 5 min verkürzt und es wurde nur noch ab m/z 35 gescannt, um Sauerstoff nicht mit zu erfassen. Der zunächst verwendete ungefüllte Liner mit Verwirbelungseinstichen erschien ungeeignet, da die Empfindlichkeiten bis auf wenige Substanzen nur etwa 50 % der, nach den Daten der Flüssiginjektion erwarteten, Empfindlichkeiten erreichten. Die Oberfläche des Glasverdampferrohres reicht scheinbar selbst bei kryogener Arbeitsweise des KAS bei $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht aus, um die Substanzen quantitativ anzureichern. Zur Verbesserung der Empfindlichkeit wurde ein Liner, der mit silanisierter Glaswolle gefüllt war, genutzt. Dadurch wurde eine größere Oberfläche bei gleichzeitig kleinerem Totvolumen realisiert. Aufgrund der Bruchstellen der Glaswolle, die beim Stopfen entstehen, wurden diese Liner noch einmal mit DMCS silanisiert (vgl. Abschnitt 6.2.2). Es zeigte sich, daß die Splitloszeit der Zwischenfokussierung von einer Minute nicht lang genug gewählt war, um eine quantitative Desorption zu gewährleisten. Eine Verlängerung der Splitloszeit um 30 s auf 1,5 min lieferte für die meisten Substanzen Empfindlichkeiten in der Größenordnung von mehr als 70 % der erwarteten Empfindlichkeiten. Eine weitere Verlängerung der Splitloszeit zeigte keine Wirkung mehr. Um den Einfluß der Liner näher zu untersuchen, wurde ein weiteres Glasverdampferrohr geprüft. Es wurde ein deaktivierter, ungefüllter Liner mit Verwirbelungseinstichen auf einer Länge von etwa 2 cm mit, im Soxhlet mit Methanol (p. a., Merck) extrahiertem (vgl. Abschnitt 6.2.1), Tenax TA gefüllt, das durch silanierte Glaswolle fixiert wurde. Dieser Liner brachte, ohne Peakverbreiterungen zu verursachen, eine weitere Verbesserung mit sich und sollte bei Optimierung der verbleibenden Parameter Wiederfindungen zulassen, die denen der Flüssiginjektion vergleichbar sind.

6.4.2 Optimierung der Parameter der Thermodesorption

Der Anreicherungsfluß, der über einen thermischen Massenflußregler gesteuert wird, wurde in den folgenden Experimenten nicht variiert, sondern stetig auf 50 mL/min belassen. Der Fluß während der Probenahme, die bei 20 °C durchgeführt wurde, um die Kondensation von Wasser zu eliminieren, kann einen beachtlichen Einfluß auf die Durchbruchvolumina haben [BROWN & PURNELL, 1979]. Dieser Einfluß ist allerdings von Typ und Geometrie der Adsorptionsröhrchen abhängig. BROWN & PURNELL (1979) fanden für ihren Röhrchentyp (75 mm × 4,5 mm Innendurchmesser), der mit einer, den hier verwendeten Adsorptionsröhrchen äquivalenten, Menge von 130 mg Tenax GC gefüllt war, eine ideale Flußrate von 50 mL/min. Ebenso wurde der Desorptionsfluß konstant bei ca. 50 mL/min gehalten, da eine Variation des Desorptionsflusses auf 80 mL/min in Vorversuchen zu keiner Veränderung der Peakflächen der Substanzen führte. Desweiteren wurde zunächst die Temperatur des Ventilraums, der über einen Aluminiumheizblock beheizt wird, auf 300 °C belassen, da konstruktionsbedingt mit einem Temperaturabfall entlang der Transferkapillare zu TDS und KAS von mehreren 10 °C zu rechnen ist und eine Adsorption in der Transferkapillare vermieden werden muß. Die Zwischenfokussierung wurde in der Desorptionsphase mit flüssigem Stickstoff auf -100°C gekühlt. Das Anreichervolumen betrug für diese Versuche 1,25 L. Nach Umschalten des Ventils wurde das System zunächst für 1 bzw. 2 min (s. Tabelle 6.1) mit Trägergas gespült, bevor mit dem Temperaturprogramm des TDS begonnen wurde. Nach beendetem TDS-Temperaturprogramm wurde die Endtemperatur jeweils für 10 min gehalten, bevor die Zwischenfokussierung mit ihrem Temperaturprogramm startete.

Die untersuchten Parameter sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Die von Zeile zu Zeile variierten Parameter wurden jeweils markiert.

Tabelle 6.1: Variation der Parameter zur Optimierung der Empfindlichkeit der Methode der Thermodesorption.

Versuch	Thermodesorption			Zwischenfokussierung					
	Heizrate [°C/min]	Endtemperatur [°C]	Spülzeit [min]	Heizrate 1 [°C/min]	Endtemperatur 1 [°C]	Haltezeit 1 [min]	Heizrate 2 [°C/min]	Endtemperatur 2 [°C]	Haltezeit 2 [min]
01	50	300	2	12	250	3	----	----	----
02	30	300	2	12	250	3	----	----	----
03	30	250	2	12	250	3	----	----	----
04	60	250	2	12	250	3	----	----	----
05	60	250	2	12	150	0,3	12	250	3
06	30	250	2	12	150	0,3	12	250	3
07	60	300	1	12	300	3	----	----	----
08	30	300	1	12	300	3	----	----	----
09	60	250	1	12	250	3	----	----	----
10	30	250	1	12	250	3	----	----	----

Anhand einiger beispielhaft ausgewählter Substanzen soll verdeutlicht werden, daß die hier variierten Parameter keinen Einfluß auf die Empfindlichkeiten haben. Dies gilt auch

für hier nicht dargestellte Substanzen. Die Veränderungen liegen alle im Rahmen der durch die Reproduzierbarkeit gegebenen Variation.

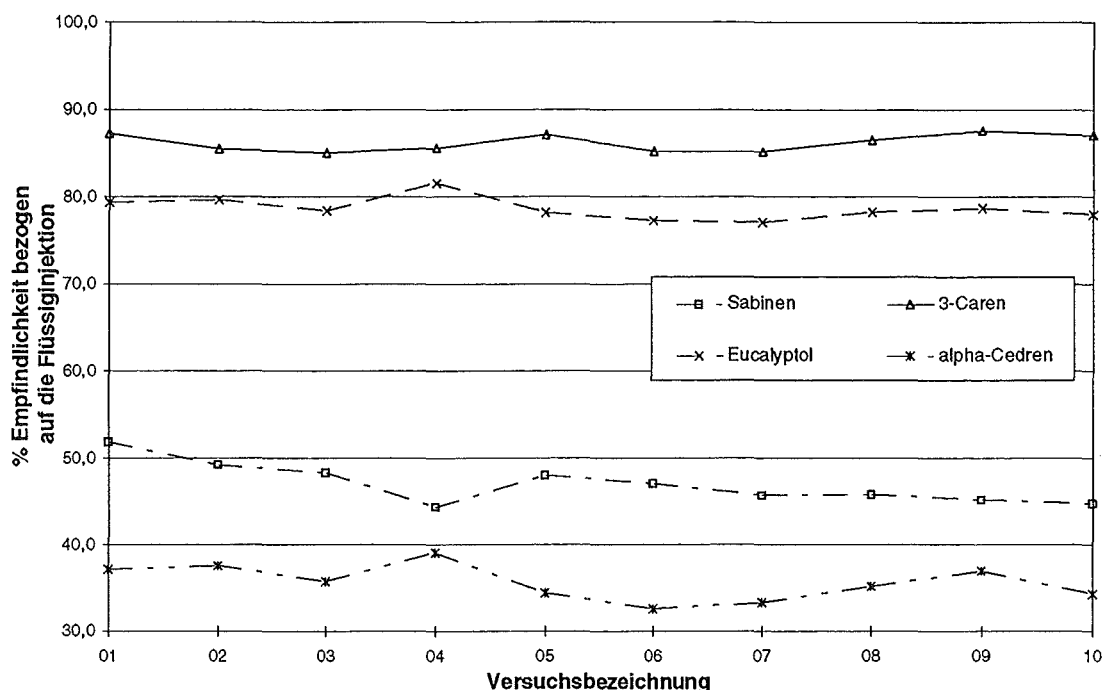


Abbildung 6.2: Ergebnisse der Variation der Bedingungen von TDS und KAS zur Optimierung der Methode der Thermodesorption anhand vier ausgewählter Substanzen. Die erzielten Empfindlichkeiten sind prozentual zu den bei der Flüssiginjektion gefundenen dargestellt. Die TDS- und KAS-Bedingungen finden sich in Tabelle 6.1.

Die Empfindlichkeiten für die Substanzen Sabinen, 3-Caren, Limonen und α -Cedren werden in Abbildung 6.2 im Verhältnis zu den, nach der Flüssiginjektion, erwarteten Empfindlichkeiten, die als 100 % gesetzt wurden, aufgetragen.

Abbildung 6.2 veranschaulicht auch, daß die Empfindlichkeiten für einige Substanzen viel geringer als erwartet ausfallen. Dies ist nicht allein mit den Siedepunkten korreliert, wenn dieser Effekt auch für die Sesquiterpene insgesamt auf das deutlichste zu Tage tritt. Für Sabinen werden auch nur etwa 50 % der erwarteten Empfindlichkeit ermittelt. Dies kann aber mit der ausnehmenden thermischen Empfindlichkeit dieses Moleküls erklärt werden, von dem auch für den Airmotec HC1010 bekannt ist, daß es zu Substanzverlusten durch Zersetzungsprozesse kommt [SCHUH, 1995]. Um auszuschließen, daß die Substanzverluste an heißen Metalloberflächen auftreten, wurden weitere mögliche Fehlerquellen gesucht. Die Probe passiert bei der Probenahme eine 1/16-Zoll-Edelstahlkapillare (Innendurchmesser 0,85 mm) im Ventilraum, die zu Substanzverlusten durch Zersetzungen oder Umlagerungen führen könnte. Diese Edelstahlleitung wurde gegen eine 1/16-Zoll-Silcosteel (Restek Europa GmbH, Sulzbach, D), d. h. eine auf der Innenseite silanisierete Edelstahlkapillare, ausgetauscht. Mit dieser Neuerung wurde eine weitere Versuchsreihe zur Steigerung der Empfindlichkeiten durchgeführt, bei der auch die Temperatur des Ventilraumes verringert wurde, um dortige Substanzverluste zu minimieren. Desweiteren wurden in dieser Serie nur 750 mL (15 min à 50 mL/min)

Gasgemisch der Permeationsquelle angereichert. Da die Heizraten von TDS und KAS keinen Einfluß auf die Empfindlichkeiten haben (vgl. Abbildung 6.2), wurden hier Heizraten für das TDS von 60 °C/min und für die Zwischenfokussierung von 12 °C/s gewählt. Ebenfalls konstant gehalten wurden die Haltezeit der Endtemperatur des KAS (3 min), die Zeit zum Spülen des Systems mit Trägergas bevor das TDS-Temperaturprogramm gestartet wird (2 min) sowie die Flußraten der Anreicherung und Desorption (je 50 mL/min). Die variierten Parameter sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt, wobei wiederum die von Versuch zu Versuch geänderten Parameter markiert sind.

Tabelle 6.2: Weitere Untersuchungen zur Optimierung der Empfindlichkeiten der Methode der Thermodesorption durch Variation der Temperatur des Ventilraumes.

Versuch	Thermodesorption			Zwischenfokussierung		
	Endtemperatur [°C]	Haltezeit [min]	Ventilraum-Temp. [°C]	Anreicherungs-temp. [°C]	Endtemperatur [°C]	Spülzeit [min]
01	250	15	250	- 150	250	1,5
02	250	15	250	- 150	250	2,0
03	250	15	250	- 100	250	1,5
04	250	15	250	- 100	250	2,0
05	250	5	250	- 100	250	1,5
06	250	5	250	- 100	250	2,0
07	200	15	200	-100	200	1,5
08	200	15	200	- 150	200	1,5
09	200	15	200	- 150	200	2,0
10	200	15	200	- 100	200	2,0

Um den Einfluß der veränderten Parameter bzw. der nun verwendeten Silcosteel-Leitung zu veranschaulichen, wurden die gleichen vier Substanzen in analoger Weise zu Abbildung 6.2 aufgetragen, d. h. die erzielte Empfindlichkeit wurde wiederum prozentual zu der, bei der Flüssiginjektion für die betreffende Substanz erreichten, dargestellt. Die Abbildung zeigt nur die Ergebnisse der Versuche 01 - 09, da die Daten von Versuch 10 verloren gingen. Die Substanz Sabinen war in den Versuchen 07 und 08 nicht auszuwerten, da der Substanzpeak nicht aufgelöst war. Die Versuche 07 - 09 zeigen, daß eine Temperatur von 200 °C für den Ventilraum, den die Transferkapillare durchläuft, bzw. für die Desorption einzelner Substanzen in TDS und KAS offensichtlich nicht ausreichend ist.

Abbildung 6.3 zeigt anhand der exemplarisch ausgewählten Substanzen, daß für alle Substanzen deutliche Verbesserungen gegenüber der ersten Versuchsreihe (s. Abbildung 6.2) erzielt werden konnten.

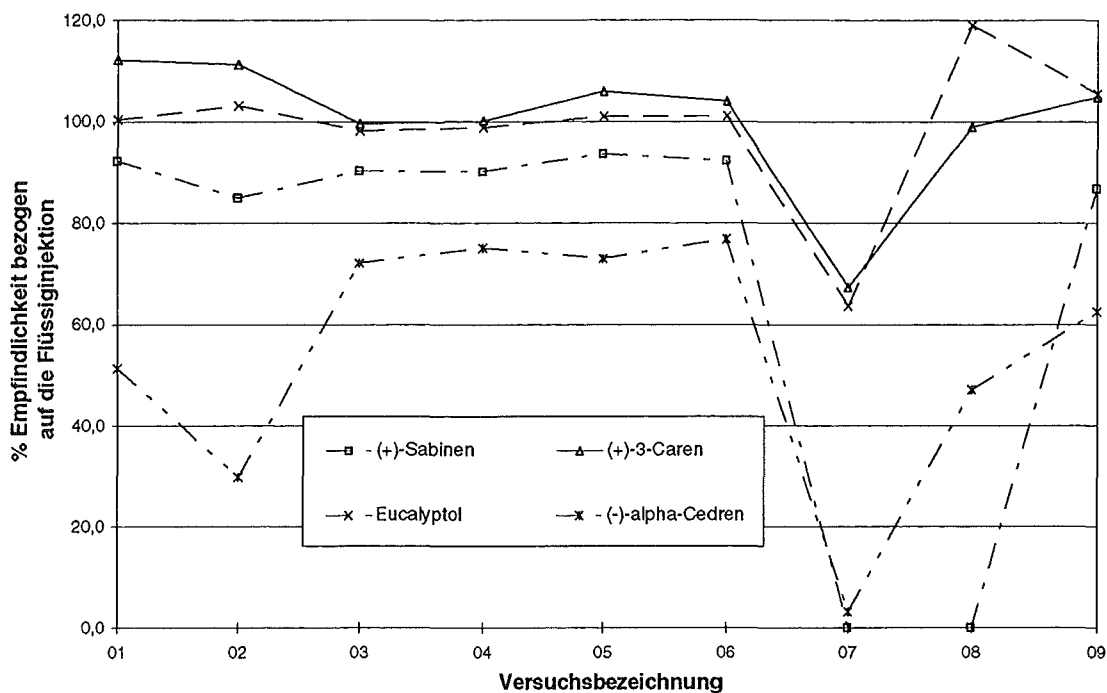


Abbildung 6.3: Ergebnisse der Variation der Bedingungen von TDS und KAS zur Optimierung der Methode der Thermodesorption unter Verwendung einer Silcosteel-Probenahme-Leitung im Ventilraum anhand der gleichen vier Substanzen wie in Abbildung 6.2. Die erzielten Empfindlichkeiten sind prozentual zu den bei der Flüssiginjektion gefundenen dargestellt. Die TDS- und KAS-Bedingungen finden sich in Tabelle 6.2.

Generell erscheinen die Bedingungen unter denen Versuch 05 durchgeführt wurde als besonders geeignet, da die Parameter denen aus Versuch 03, der nahezu identische Ergebnisse liefert, gleichen, nur daß die Haltezeit der Endtemperatur um 10 min verkürzt wurde. Die Variation der Splitloszeit zwischen 1,5 und 2 min zeigt, außer für α -Cedren in den Versuchen 01 und 02, keine Auswirkungen außerhalb der Fehlergrenzen der Reproduzierbarkeit. Für die Sesquiterpene allgemein werden zu niedrige Empfindlichkeiten gefunden, was für die beiden anderen Vertreter trans-Caryophyllen und α -Humulen noch drastischer zu Tage tritt als für das α -Cedren. Die Fehlerquelle dafür ist nur schwer zu lokalisieren, da von diesen Substanzen auch das Verhalten in der Permeationsquelle nicht hinreichend bekannt ist, da der Gaschromatograph, der zur Überwachung der Kalibrationsquelle genutzt wird, diese Komponenten nicht detektieren kann (vgl. Abschnitt 5.4.2). Eventuell werden diese Komponenten auch in der Transferkapillare im Ventilraum adsorbiert.

Ein Effekt, der in der Abbildung schon anhand des α -Cedrens und in geringerem Maße anhand des 3-Carens abzusehen ist, ist, daß bei der tieferen Temperatur der Zwischenfokussierung von $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ während der Desorption, in den Versuchen 01 und 02, die Empfindlichkeit der hochsiedenden Substanzen geringer ist als bei der höheren Temperatur von $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in den Versuchen 02 bis 06, wohingegen für niedrigersiedende Komponenten, wie das 3-Caren, ein umgekehrter Trend festzustellen ist. Für die niedrigsiedenden Komponenten Isopren und n-Hexan ist dies besonders deutlich. Da diese beiden Substanzen bei der Flüssiginjektion nicht untersucht werden konnten, da n-Hexan

Lösungsmittel war, kann der Effekt nicht anhand eines Vergleichs dargestellt werden. Betrachtet man aber den Gang der erhaltenen Flächeneinheiten in dieser Versuchsreihe bzw. bei Berücksichtigung der angereicherten Menge in ng die Empfindlichkeiten der Substanzen wird der Effekt unverkennbar.

Die geringere Empfindlichkeit für niedrigsiedende Substanzen bei der höheren Temperatur der Zwischenfokussierung kann auf Substanzverluste durch nicht quantitative Anreicherung bei dieser Temperatur zurückgeführt werden. Warum aber bei der tieferen Temperatur des Kaltaufgabesystems von -150 °C Anteile der hochsiedenden Substanzen - dies gilt auch für die Substanzen trans-Caryophyllen und α -Humulen - verlorengehen ist bisher unklar.

Um die Richtigkeit der Analysen zu überprüfen, wurden die im Massenscan-Modus erhaltenen Flächeneinheiten der Substanzen jeweils auf α -Pinen, das als stabil einzustufen ist, normiert und mit den Abdampfraten der Substanzen aus der Permeationsquelle verglichen. Dazu ist die spezifische molare Empfindlichkeit des Analysensystems, die Response zu berücksichtigen. Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich der so erhaltenen auf α -Pinen normierten Werte.

Tabelle 6.3: Vergleich der Abdampfraten der Permeationsquelle und der mit dem Analysensystem gefundenen Flächeneinheiten unter Normierung auf α -Pinen.

Substanz	Auf α -Pinen normierte Abdampfraten der Permeationsquelle	Gefundene auf α -Pinen normierte Flächeneinheiten	Bei der Flüssig-Kalibration im Massenscan-Modus ermittelte Response	Auf α -Pinen normierte Flächeneinheiten unter Berücksichtigung der Response
Isopren	4,67	2,28	----	----
n-Hexan	6,15	2,86	----	----
Octadeuterotoluol	4,54	3,17	----	----
(\pm)- α -Pinen	1,00	1,00	----	----
(+)-Sabinen	7,18	5,30	0,89	5,96
(1S)-(-)- β -Pinen	0,81	1,04	1,06	0,98
(R)-(-)- α -Phellandren	4,04	3,74	1,16	3,22
(+)-3-Caren	4,00	3,38	0,90	3,76
(R)-(+)-Limonen	0,77	0,88	1,31	0,67
Eucalyptol	3,70	3,72	0,98	3,80
n-Undecan	1,51	2,16	1,25	1,73
Nonanal	1,25	1,17	0,99	1,18
(-)- α -Cedren	0,15	0,13	0,87	0,15
(-)-trans-Caryophyllen	0,36	0,11	0,85	0,13

Die Tabelle zeigt, daß bei Berücksichtigung der Response wie sie bei der Flüssiginjektion für den Massenscan-Modus gefunden wurde für viele Substanzen Übereinstimmungen im Rahmen von 10 % gefunden werden können. Für Isopren und n-Hexan kann davon ausgegangen werden, daß sie in der Zwischenfokussierung durchbrechen. Sabinen zersetzt sich vermutlich aufgrund der thermischen Destabilität und für das Caryophyllen müssen die Fehlerquellen weiter gesucht werden. Die guten Übereinstimmungen allgemein unterstreichen erneut die Eignung der Permeationsquelle als Kalibrationsmedium.

6.5 Ermittlung spezifischer Parameter der Methode der Thermodesorption

6.5.1 Überprüfung der Linearität

Durch Variation der Anreicherungsdauer und somit des Anreicherungsvolumens und der angereicherten Menge der jeweiligen Substanzen soll in einem Bereich von bis zu 2 L die Linearität des Systems untersucht werden. Ein Abweichen von der Linearität bei größeren Anreicherungsvolumina stellt einen Hinweis auf das Erreichen des Durchbruchvolumens der betreffenden Substanz dar. Zu kleine Anreicherungsvolumina sollten auch vermieden werden, da die Fehler des Anreicherungsvolumens dann aufgrund der Dauer des Einregels des Flow-Controllers zu groß werden. Diese Einregelungsphase des Massenflußreglers beträgt etwa 30 s.

Die Versuchsreihe wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Thermodesorptionseinheit:

Starttemperatur 20 °C, Heizrate 60 °C/min, Endtemperatur 250 °C,
Haltezeit 5 min, Temperatur des Ventilraums 250 °C

Kaltaufgabesystem:

Starttemperatur -100 °C, Heizrate 12 °C/s, Endtemperatur 250 °C,
Haltezeit 3 min, Splitloszeit 1,5 min, Splitverhältnis 50 : 1

Die Parameter des Gaschromatographen und des Massenselektiven Detektors entsprechen den in Abschnitt 6.3 beschriebenen.

Im Rahmen dieser Versuchsreihe soll die Anreicherungsdauer zwischen 8 und 40 min variiert werden, was bei einem Anreicherungsfluß von 50 mL/min, Anreicherungsvolumina zwischen 400 mL und 2 L entspricht. Für jedes Anreicherungsvolumen wurden fünf Chromatogramme aufgezeichnet und ausgewertet. Die mit dem RTE-Integrator erhaltenen Flächeneinheiten wurden statistisch behandelt. So wurden Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten ermittelt. Die Flächeneinheitenmittelwerte-Anreicherungsvolumen-Wertepaare wurden einer linearen Regression unterworfen und gegeneinander geplottet. Anhand der Auftragungen, die hier nicht alle dargestellt werden können, aber auch an den Parametern der linearen Regression (vgl. Tabelle 6.4) lassen sich Aussagen zur Linearität des Systems und somit zu den Durchbruchvolumina treffen. Die Reproduzierbarkeiten, d. h. die Variationskoeffizienten, der Peakflächen liegen für die Mono- und Sesquiterpene in der Regel in der Größenordnung von weniger als 6 %. Sehr viel schlechtere Reproduzierbarkeiten werden für die Substanzen Isopren (bis zu 20 %), n-Hexan (bis zu 50 %) und α -Humulen (bis zu 17 %) gefunden. Für Isopren und n-Hexan wurde bereits gezeigt, daß sie bei einer Temperatur der Zwischenfokussierung von -100 °C nicht quantitativ gesammelt werden (s. Abschnitt 4.6.2). Desweiteren eluieren diese Substanzen kurz nach der Totzeit der Säule und so gibt es Trennprobleme mit Kohlendioxid und Wasser, die ebenfalls hier eluieren bzw. einen großen Untergrund verursachen.

Tabelle 6.4: Parameter der linearen Regressionsanalyse zur Überprüfung der Linearität des Systems für die Methode der Thermodesorption.

Substanz	m [FE/ng]	Δm [FE/ng]	b [FE]	Δb [FE]	r
Isopren	1,37E+5	9,32E+3	-1,27E+4	6,38E+5	0,9931
n-Hexan	1,03E+5	1,79E+4	2,41E+5	1,71E+6	0,9576
Hexanal	1,54E+5	6,97E+3	3,69E+6	1,65E+6	0,9969
Heptanal	2,25E+5	8,17E+3	7,49E+5	7,15E+5	0,9980
Tricyclen	2,00E+5	1,13E+4	8,10E+6	1,86E+6	0,9953
(\pm)- α -Pinen	3,24E+5	1,49E+4	-5,69E+5	2,72E+5	0,9968
(-)-Sabinen	2,54E+5	9,99E+3	4,84E+5	9,80E+5	0,9977
(1S)-(-)- β -Pinen	3,51E+5	1,39E+4	-4,67E+5	2,11E+5	0,9977
(R)-(-)- α -Phellandren	3,28E+5	1,15E+4	-5,46E+5	6,99E+5	0,9982
(+)-3-Caren	2,93E+5	1,02E+4	-5,10E+5	6,04E+5	0,9982
(R)-(+)-Limonen	4,91E+5	2,44E+4	-4,52E+5	2,37E+5	0,9963
Eucalyptol	3,48E+5	1,21E+4	-3,64E+5	6,58E+5	0,9982
γ -Terpinen	3,42E+5	1,05E+4	-3,71E+5	3,72E+5	0,9986
n-Undecan	4,17E+5	1,38E+4	-1,45E+5	3,49E+5	0,9984
Nonanal	3,30E+5	1,27E+4	-5,07E+5	2,52E+5	0,9978
(-)- α -Cedren	5,76E+5	3,86E+4	-7,52E+4	5,41E+4	0,9933
(-)-trans-Caryophyllen	1,33E+5	9,28E+3	-6,97E+4	4,71E+4	0,9928
α -Humulen	3,01E+4	1,94E+4	2,44E+5	2,30E+5	0,7671

Für α -Humulen weisen die Flächeneinheiten bei Experimenten für eine Anreicherungszeit starke Schwankungen auf. Daher ergibt sich auch der sehr unbefriedigende Korrelationskoeffizient von 0,767. Die Möglichkeit der Kalibration der Substanzen Isopren, n-Hexan und α -Humulen mit der Permeationsquelle muß kritisch überprüft werden. Die Korrelationskoeffizienten der übrigen Substanzen in Tabelle 6.4 auf der nächsten Seite sind hochsignifikant und belegen die Linearität des Systems für diese Substanzen. Die Durchbruchvolumina sind somit in diesem Bereich nicht erreicht. Von Bedeutung für die Kalibration ist auch der Achsenabschnitt der Kalibrationsgeraden. Im Idealfall sollten die Geraden keinen Achsenabschnitt aufweisen und den Ursprung des Koordinatensystems durchqueren. Für die meisten Substanzen trifft dies bei Berücksichtigung des Standardfehlers für den Achsenabschnitt zu. Eine Analyse der Achsenabschnitte soll auf den nächsten Abschnitt, der die Kalibration im Massenscan-Modus für die Thermodesorption beschreibt, verschoben werden, da die hier untersuchten Konzentrationen auch keine Meßpunkte in der Nähe des Ursprungs liefern.

Für spätere Arbeiten wäre eine weitere Untersuchung der Linearität bis in einen Bereich von bis zu etwa 5 L Anreichervolumen wünschenswert. Dies ist von Interesse, da die Konzentrationen der Substanzen in der Expositionskammer oftmals sehr viel kleiner als die in der Permeationsquelle vorherrschenden Konzentrationen der Substanzen sind und somit größere Anreichervolumina unumgänglich werden. Dazu muß eine Modifizierung der Kalibrationsquelle erfolgen, die zur Zeit einige Substanzen in zu großen Mischungsverhältnissen emittiert.

6.5.2 Kalibration im Massenscan-Modus

Zur Kalibration der Methode der Thermodesorption mittels der Permeationsquelle wurde so vorgegangen, daß nicht die Anreicherungs volumina verändert wurden, sondern es wurde mit einem Massenflußregler (0 - 10 L, Brooks Instruments B.V., Veenendaal, NL) der Verdünnungsfluß der Kalibrationsquelle und somit die Mischungsverhältnisse der Substanzen variiert. Dies hat den Vorteil, daß für alle eingestellten Mischungsverhältnisse der relative Fehler aufgrund des Massenflußreglers, der die Anreicherung in der Thermodesorptionseinheit regelt (MFC 1) gleich groß ist anstatt mit kleiner werdenden Konzentrationen zuzunehmen. Auf diese Weise wurden mit dem Massenflußregler vier verschiedene Verdünnungsflüsse eingestellt. Die tatsächlichen Verdünnungsflüsse zu den eingestellten Verdünnungsflüssen von 1, 3, 6 und 9 L wurden mit einem Seifenblasenzähler ermittelt. Um kleinere Konzentrationen als bei einer Verdünnung mit 9 L Stickstoff (Qualität 5.0) zu realisieren, wurde die Anreicherungszeit bei diesem Mischungsverhältnis von ansonsten 10 min auf 5 min reduziert, was einer Verdünnung mit 18 L Stickstoff gleichkommt. Bei jeder Einstellung wurden drei Chromatogramme aufgenommen und ausgewertet. Die mit dem RTE-Integrator erhaltenen Flächeneinheiten wurden statistisch behandelt und die Flächeneinheiten-Konzentrations-Wertepaare einer linearen Regressionsanalyse unterzogen.

Die Konzentrationen der Substanzen am Ausgang des Mischbehälters der Permeationsquelle ergeben sich nach:

$$c = \frac{m_A}{Sp \cdot F_v} \quad (6.1)$$

m_A = zeitbezogener Massenverlust

Sp = Verhältnis der Flüsse der beiden Kapillaren, die den Split bilden

F_v = Von einem Massenflußregler gesteuerter Verdünnungsfluß

Die Fehler der Konzentrationen ergeben sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta c = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial c}{\partial m_A} \right)_{Sp, F_v} \cdot \Delta m_A \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial c}{\partial Sp} \right)_{m_A, F_v} \cdot \Delta Sp \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial c}{\partial F_v} \right)_{m_A, Sp} \cdot \Delta F_v \right)^2} \quad (6.2)$$

Nach partieller Differentiation erhält man:

$$\Delta c = \sqrt{\left(\frac{1}{Sp \cdot F_v} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(-\frac{m_A \cdot F_v}{(Sp \cdot F_v)^2} \cdot \Delta Sp\right)^2 + \left(-\frac{Sp \cdot m_A}{(Sp \cdot F_v)^2} \cdot \Delta F_v\right)^2} \quad (6.3)$$

Δm_A = substanzspezifischer Fehler des zeitbezogenen Massenverlustes

ΔSp = Fehler im Splitverhältnis ($74,3 \pm 4,6$)

ΔF_v = Fehler des Verdünnungsflusses ($\Delta F_{v1} = 21 \text{ mL/min}$, $\Delta F_{v3} = 70 \text{ mL/min}$, $\Delta F_{v6} = 609 \text{ mL/min}$, $\Delta F_{v9} = 398 \text{ mL/min}$)

Die Fehler des Verdünnungsflusses ergaben sich durch Mittelung der mehrfach gemessenen Flüsse mit einem Seifenblasenzähler.

Für die Kalibration benötigt man die angereicherte Masse m_c der Substanzen bzw. die Fehler für die Bestimmung der angereicherten Massen, die sich durch Multiplikation der Konzentrationen am Ausgang des Mischbehälters mit dem Anreicherungs volumen ergeben. Das Anreicherungs volumen wird über die Dauer der Probenahme bei einem gegebenen Fluß des Massenflußreglers des Analysensystems bestimmt. Die errechneten angereicherten Massen bei den verschiedenen Verdünnungen m_{ci} sowie ihre Fehlergrenzen zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 6.5: Angereicherte Massen und Gauß'sche Fehler für die Kalibration der Methode der Thermodesorption.

Substanz	m_{c1} [ng]	m_{c3} [ng]	m_{c6} [ng]	m_{c9} [ng]	m_{c18} [ng]
Isopren	$26,8 \pm 2,8$	$8,0 \pm 0,8$	$4,17 \pm 0,63$	$2,82 \pm 0,31$	$1,41 \pm 0,16$
n-Hexan	$37,5 \pm 18,1$	$11,1 \pm 5,4$	$5,82 \pm 2,88$	$3,94 \pm 1,91$	$1,97 \pm 0,95$
Hexanal	$92,8 \pm 6,2$	$27,6 \pm 1,8$	$14,41 \pm 1,84$	$9,76 \pm 0,78$	$4,88 \pm 0,39$
Heptanal	$34,3 \pm 4,0$	$10,2 \pm 1,2$	$5,32 \pm 0,85$	$3,60 \pm 0,45$	$1,80 \pm 0,22$
Tricyclen	$64,4 \pm 6,3$	$19,2 \pm 1,9$	$10,01 \pm 1,47$	$6,77 \pm 0,73$	$3,38 \pm 0,36$
(±)-α-Pinen	$7,1 \pm 1,1$	$2,1 \pm 0,3$	$1,11 \pm 0,21$	$0,75 \pm 0,12$	$0,38 \pm 0,06$
(-)-Sabinen	$38,4 \pm 3,7$	$11,4 \pm 1,1$	$5,97 \pm 0,86$	$4,04 \pm 0,42$	$0,02 \pm 0,21$
(1S)-(-)-β-Pinen	$5,9 \pm 0,9$	$1,8 \pm 0,3$	$0,92 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,10$	$0,31 \pm 0,05$
(R)-(-)-α-Phellandren	$23,8 \pm 4,2$	$7,1 \pm 1,2$	$3,70 \pm 0,76$	$2,50 \pm 0,45$	$1,25 \pm 0,23$
(+)-3-Caren	$23,3 \pm 4,2$	$7,0 \pm 1,3$	$3,62 \pm 0,77$	$2,45 \pm 0,46$	$1,22 \pm 0,23$
(R)-(+)-Limonen	$3,8 \pm 0,9$	$1,1 \pm 0,3$	$0,60 \pm 0,15$	$0,40 \pm 0,10$	$0,20 \pm 0,05$
Eucalyptol	$21,4 \pm 4,6$	$6,4 \pm 1,4$	$3,32 \pm 0,81$	$2,25 \pm 0,50$	$1,12 \pm 0,25$
γ-Terpinen	$13,8 \pm 1,8$	$4,1 \pm 0,5$	$2,15 \pm 0,37$	$1,46 \pm 0,20$	$0,73 \pm 0,10$
n-Undecan	$9,9 \pm 4,9$	$3,0 \pm 1,5$	$1,54 \pm 0,78$	$1,05 \pm 0,51$	$0,52 \pm 0,26$
Nonanal	$7,7 \pm 1,8$	$2,3 \pm 0,5$	$1,20 \pm 0,31$	$0,81 \pm 0,19$	$0,41 \pm 0,10$
(-)-α-Cedren	$0,5 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,08$	$0,09 \pm 0,05$	$0,06 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,02$
(-)-trans-Caryophyllen	$2,0 \pm 0,8$	$0,6 \pm 0,3$	$0,31 \pm 0,13$	$0,21 \pm 0,09$	$0,10 \pm 0,04$
α-Humulen	$5,2 \pm 0,9$	$1,6 \pm 0,3$	$0,82 \pm 0,17$	$0,55 \pm 0,10$	$0,27 \pm 0,05$

Die Meßreihe wurde unter identischen Geräteparametern wie die Versuche zur Linearität durchgeführt. Es werden exemplarisch nur die Kalibrationen für den Massenscan-Modus bei Auswertung über den Totalionenstrom diskutiert. Das Rauschen wurde anhand der Chromatogramme der kleinsten Konzentration jeweils neben den analytischen Signalen durch Integration mit dem RTE-Integrator bestimmt. Dieses statistische Rauschen wurde über das gesamte Chromatogramm und über alle drei Chromatogramme gemittelt. Das mittlere Rauschen betrug 929 Flächeneinheiten und wies eine Standardabweichung von 824 Flächeneinheiten auf. Tabelle 6.6 zeigt die statistischen Daten, Empfindlichkeiten sowie die Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen der verschiedenen Substanzen.

Tabelle 6.6: Statistische Parameter der linearen Regressionen sowie darüber ermittelte Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen der Substanzen in g und pptV für den Massenscan-Modus.

Substanz	m [FE/ng]	Δm [FE/ng]	b [FE]	Δb [FE]	r	w [g]	w [pptV]	q [g]	q [pptV]
Isopren	1,26E+5	9,88E+3	1,18E+5	1,26E+5	0,9909	2,0E-11	3,45	7,9E-11	13,96
n-Hexan	9,18E+4	5,98E+3	1,31E+5	1,06E+5	0,9937	2,7E-11	3,75	1,1E-10	15,16
Hexanal	2,06E+5	7,26E+3	8,34E+5	3,20E+5	0,9981	1,2E-12	1,44	4,9E-11	5,82
Heptanal	2,33E+5	5,53E+3	1,69E+5	8,99E+4	0,9992	1,1E-12	1,11	4,3E-11	4,50
Tricyclen	2,62E+5	6,68E+3	4,94E+5	2,04E+5	0,9990	9,4E-12	0,83	3,8E-11	3,36
(±)- α -Pinen	2,93E+5	5,71E+3	3,77E+4	1,93E+4	0,9994	8,4E-12	0,74	3,4E-11	3,01
(+)-Sabinen	2,75E+5	6,46E+3	2,11E+5	1,18E+5	0,9992	9,0E-12	0,79	3,6E-11	3,21
(1S)-(-)- β -Pinen	3,17E+5	5,01E+3	2,76E+4	1,41E+4	0,9996	7,8E-12	0,69	3,2E-11	2,78
(R)-(-)- α -Phellandren	3,17E+5	5,59E+3	1,14E+5	6,32E+4	0,9952	7,8E-12	0,69	3,2E-11	2,78
(+)-3-Caren	2,91E+5	6,79E+3	1,54E+5	7,50E+4	0,9992	8,5E-12	0,75	3,4E-11	3,03
(R)-(+)-Limonen	4,19E+5	6,06E+3	4,41E+4	1,09E+4	0,9997	6,0E-12	0,52	2,4E-11	2,10
Eucalyptol	3,46E+5	6,68E+3	1,45E+5	6,77E+4	0,9994	7,1E-12	0,56	2,9E-11	2,25
γ -Terpinen	3,13E+5	6,42E+3	1,03E+5	4,21E+4	0,9994	7,9E-12	0,70	3,2E-11	2,82
n-Undecan	4,16E+5	1,83E+4	5,36E+5	8,65E+4	0,9971	5,9E-12	0,46	2,4E-11	1,84
Nonanal	3,00E+5	1,01E+4	6,20E+4	3,71E+4	0,9983	8,3E-12	0,70	3,3E-11	2,82
(-)- α -Cedren	4,94E+5	1,58E+4	5,96E+3	4,12E+3	0,9985	5,0E-12	0,29	2,0E-11	1,19
(-)-trans-Caryophyllen	1,29E+5	1,15E+3	-2,44E+3	1,09E+3	0,9999	1,9E-11	1,12	7,7E-11	4,54
α -Humulen	5,25E+4	2,96E+3	-9,52E+3	7,38E+3	0,9953	4,7E-11	2,76	1,9E-10	11,18

Tabelle 6.6 zeigt im Vergleich zu Tabelle 4.7, daß die Empfindlichkeiten, d. h. die Steigungen der Kalibrationsgeraden, für die Terpene bei dieser Kalibration nur im Bereich von 70 bis 80 % der bei der Flüssiginjektion erreichten Empfindlichkeiten dieser Substanzen liegen. Die im Rahmen der Optimierung der Thermodesorption angegebenen Empfindlichkeiten scheinen in scheinbarem Widerspruch zu den hier gefundenen geringeren Empfindlichkeiten zu stehen. Dafür können Veränderungen in der Geräteempfindlichkeit verantwortlich sein. So sind systematische Änderungen der Detektorempfindlichkeit insbesondere aber Verschmutzungen der Ionenquelle eine häufige Ursache für sich mit der Zeit ändernde Empfindlichkeiten. Zur Vermeidung dieser Probleme empfiehlt sich die Nutzung eines internen Standards.

Die Korrelationen der Kalibrationsgeraden sind für alle Substanzen hochsignifikant, doch verbleiben meist positive Achsenabschnitte der Kalibrationsgeraden, die außerhalb des Standardfehlers des Achsenabschnitts liegen. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß bei

der Kalibration mit der Permeationsquelle im Vergleich zur Flüssiginjektion recht große Fehler in der Konzentration vorliegen (vgl. Abbildung 6.5), so daß bei Berücksichtigung dieser Fehler der Ursprung ein Punkt der Kalibrationsgerade werden kann.

Die Quantifizierungsgrenzen ergeben sich für diese Experimente zur Thermodesorption in Abhängigkeit der Amplitude des Rauschens durch die mit dem RTE-Integrator ermittelte minimale Fläche von ca. 10000 Flächeneinheiten.

Die in der Tabelle zusammengestellten Quantifizierungsgrenzen in g liegen in der gleichen Größenordnung wie die mit der Methode der Flüssiginjektion gefundenen und unterscheiden sich von diesen um maximal einen Faktor von zwei. Die Quantifizierungsgrenzen in pptV beziehen sich auf ein Anreicherungsvolumen von 0,5 L und sind somit durch größere Anreicherungsvolumina verbesserbar. Die erreichten Quantifizierungsgrenzen können als für das Analysenproblem ausreichend angesehen werden.

Abbildung 6.5 auf der nächsten Seite zeigt ausgewählte Kalibrationsgeraden für die Methode der Thermodesorption.

Um Hinweise auf Fehler bei der Kalibration zu erhalten wurde die Response der Substanzen in bezug auf α -Pinen untersucht. Den Verlauf der auf α -Pinen normierten Response im Vergleich zur Flüssiginjektion zeigt die folgende Abbildung.

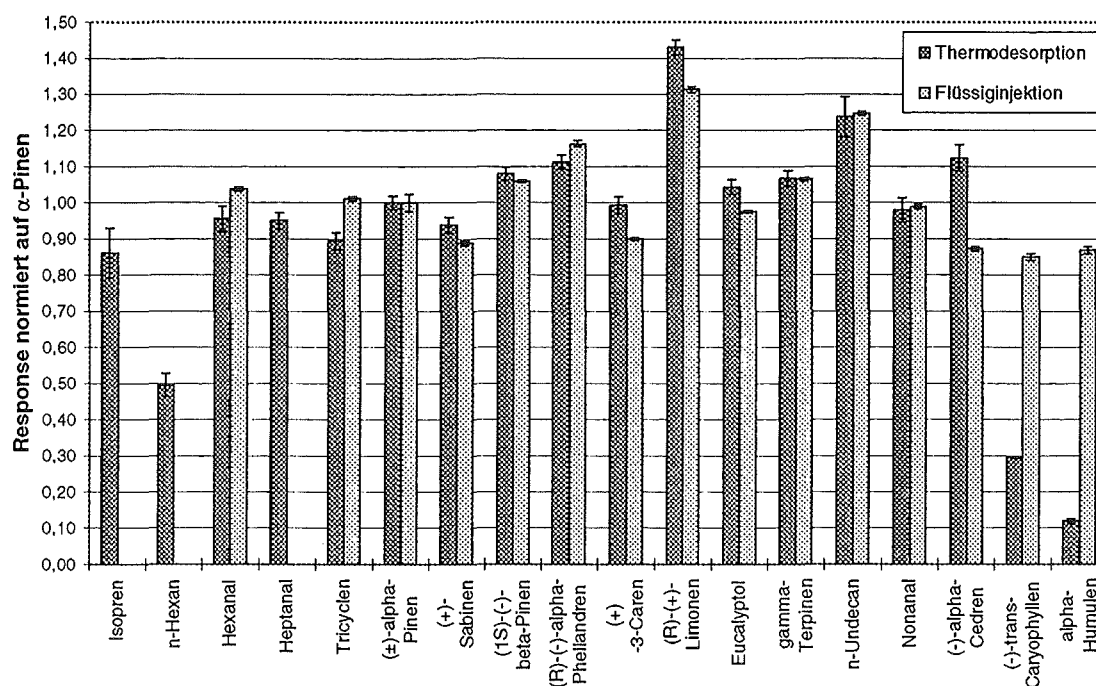


Abbildung 6.4: Response des Detektors für die Kalibration der Methode der Thermodesorption im Vergleich zur Flüssiginjektion normiert auf die Response für α -Pinen.

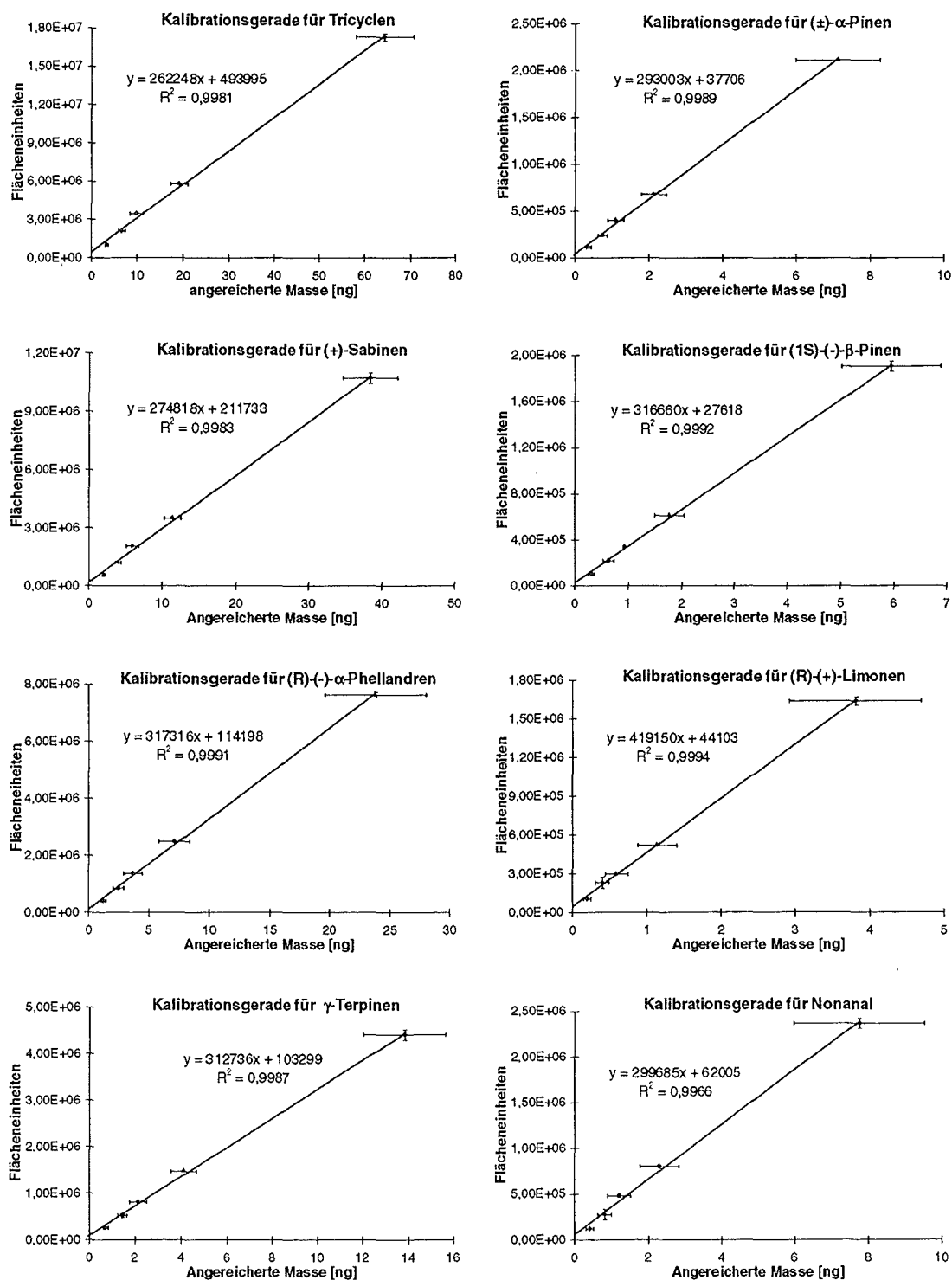


Abbildung 6.5: Exemplarisch ausgewählte Kalibrationsgeraden einiger Substanzen für den Massen-scan-Modus der Methode der Thermodesorption. Eingezeichnet sind die Gauß'schen Fehler der angereicherten Masse und die Standardfehler des Mittelwertes der Flächeneinheiten. Die kleinen Fehler des Mittelwertes der Flächeneinheiten sind häufig nicht zu erkennen.

Anhand der Abbildung 6.4 zeigt sich ein im Vergleich zur Flüssiginjektion für den Massenscan- und TTI-Modus weitgehend gleicher Verlauf der Response. Wie bei der Flüssiginjektion gibt es eine annähernde Massen-Response für die Monoterpene und Alkene. Das Limonen weist auch bei der Thermodesorption eine höhere Response als die anderen Monoterpene auf. Größere Probleme gibt es für die Sesquiterpene sowie für Isopren und n-Hexan. Das α -Cedren erreicht hier zwar im Verhältnis eine höhere Response als bei der Flüssiginjektion, doch ist die Response für Caryophyllen und α -Humulen viel zu gering. Dies und die Tatsache das für alle drei Sesquiterpene eine ähnliche Response zu erwarten war (vgl. Balken der Flüssiginjektion) gibt einen Hinweis auf Probleme bei der Kalibration dieser Substanzen mit der Permeationsquelle oder auch der Methode der Thermodesorption selbst. In diesem Zusammenhang sind sowohl Wandverluste im Bereich der Permeationsquelle als auch Verluste durch thermische Zersetzung im Bereich des Ventilraums des Analysensystems nicht auszuschließen und müssen weiter untersucht werden. Die Probleme für n-Hexan und Isopren sind auf Verluste dieser Substanzen in der Zwischenfokussierung (vgl. Abschnitt 6.4.2) zurückzuführen. So gibt es für diese Substanzen, wie auch das α -Humulen, nur eine schlechte Reproduzierbarkeit. Der Variationskoeffizient der drei Meßwerte einzelner Konzentrationen übersteigt zum Teil 50 %. Die Reproduzierbarkeiten der übrigen Substanzen sind hingegen in der Regel besser als 10 %. Weitere Ausnahmen sind dabei die Sesquiterpene Caryophyllen und α -Cedren sowie das Nonanal, deren Reproduzierbarkeiten bei einzelnen Konzentrationen etwa 20 % erreichen.

Das für die meisten Substanzen für die Thermodesorption die gleiche auf α -Pinen normierte spezifische molare Response wie für die Flüssiginjektion gefunden wurde zeigt, daß für diese Substanzen keine Verluste bzw. Zersetzungen und Isomerisierungen im TDS stattfinden können. Die unterschiedlichen Wiederfindungen müssen also entweder auf die Permeationsquelle oder Veränderungen der Detektorempfindlichkeit bzw. Verschmutzung des Detektors zurückgeführt werden. So zeigt sich auch hier wieder der Vorteil den die Verwendung eines internen Standards mit sich bringt.

7 Vergleich zweier GC-MSD-Systeme über Flüssig-injektion

Um Hinweise auf gerätespezifische Probleme zu erhalten, wurden identische, flüssige Proben mit dem hier beschriebenen Hewlett-Packard (HP)-Gerät und einem GC-MSD-System der Fa. Fisons Instruments gemessen. Das Fisons-System besteht aus dem Gaschromatographen GC 8060, der mit einem On-Column-Injektor ausgerüstet ist und dem Massenselektiven Detektor MD 800. Es wurden zweimal jeweils vier Proben parallel an der in Abschnitt 5 beschriebenen Permeationsquelle mit einer Vakuumpumpe auf spezielle Adsorptionsröhrchen gezogen. Die parallele Probenahme mit Hilfe eines Gasverteilers aus Glas wurde bereits bei den Experimenten zur Thermodesorption (vgl. Abschnitt 6.3) erläutert. Die verwendeten kommerziellen Adsorptionsröhrchen (Paxton Scientific Glas, Chicago, USA) sind mit einer geringen Menge Aktivkohle gefüllt, die über Edstahlsiebe in den Röhrchen fixiert ist. Diese Röhrchen wurden vor Beginn der Meßreihe konditioniert. Dazu wurden die Röhrchen zunächst mit Hilfe von Kapillarspritzen mit einem Volumen von 200 µL Methanol (p. a., Merck) eluiert. Anschließend wurden noch 200 µL eines Lösungsmittelgemisches aus Benzol und Acetonitril (beide p. a., Merck) im Volumenverhältnis 4 : 1 durch die Röhrchen strömen gelassen. Die so vorbehandelten Adsorptionsröhrchen wurden so mit dem Lösungsmittelgemisch gefüllt, daß die Adsorbentien vollständig bedeckt waren und zur Lagerung mit Swagelock-Edelstahl-Blindverschraubungen mit Teflon-Ferrules verschraubt. Vor der Probenahme an der Permeationsquelle wurde ein Teil des Lösungsmittelgemisches mittels Kapillarspritzen entnommen und in Probegläschen abgefüllt. Dieses Lösungsmittelgemisch des betreffenden Adsorptionsröhrchens diente als Blindwert für die Proben. Zur weiteren Entfernung des Lösungsmittelgemisches wurden die Röhrchen über eine Membranvakuumpumpe evakuiert. Für die spätere Auswertung wurden nun jeweils 5 µL einer Lösung von n-Decan in n-Hexan ($c = 4,4 \text{ ng/}\mu\text{L}$), die als interner Standard dient, auf die Sorbentien injiziert. Die je vier so vorbereiteten Röhrchen wurden nun mit dem Gasverteiler verschraubt und nach einer Warmlaufphase der Membranvakuumpumpe wurde mit der Probenahme begonnen. Nach beendeter Probenahme, von einmal etwa 2 Stunden und einmal etwa 3 Stunden, entsprechend ca. 3 L bzw. 4,5 L Anreicherungs-volumen, wurden die Adsorptionsröhrchen mit zwischen 80 und 100 bzw. 140 und 180 µL des Lösungsmittelgemisches aus Benzol und Acetonitril (4 : 1) eluiert. Die Elution erfolgt durch Injektion von Portionen des Elutionsmittels à 10 µL mit einer Kapillarspritze. Mit diesen 10 µL Lösungsmittel wurde das Adsorbens mit Hilfe eines Pipettenhütchens extrahiert. Anschließend wurde das Lösungsmittelgemisch mit einer weiteren Kapillarspritze abgenommen und die Fraktionen gesammelt. Da mit einem internen Standard gearbeitet wird, ist das quantitative Absaugen des Eluats bzw. auch die Präzision des Elutionsvolumens nur von untergeordneter Bedeutung. Die Messung der so erhaltenen Proben erfolgte dann an beiden Geräten durch Injektion von jeweils 1 µL. Zur Aus-

wertung wurden zunächst die Blindlösungen injiziert und integriert. In den Blanks fanden sich keine der untersuchten Substanzen.

Zur besseren Vergleichbarkeit beider Geräte wurden zur Kalibration identische Standardlösungen verwendet. Da die Elution der Adsorptionsröhrchen mit einem Lösungsmittelgemisch aus Benzol und Acetonitril (Volumenverhältnis 4 : 1) erfolgt, wurde dieses Lösungsmittelgemisch auch zur Herstellung der Standardlösung verwendet, die die gleichen Substanzen wie die Permeationsquelle enthielt. Im weiteren wurden zu Beginn und zum Abschluß der beiden Meßreihen diese Standardlösungen gemessen. Anhand der Einwaagen der Standards und der ermittelten Peakflächen dieser Standards lassen sich Empfindlichkeiten in Flächeneinheiten pro ng für die Substanzen angeben. Aufgrund der bereits in Abschnitt 6.3 beschriebenen Problematik der Restriktor-Kapillaren ist es hier nicht möglich die absolute Richtigkeit der Meßwerte über die Abdampfraten der Permeationsquelle zu ermitteln, aber anhand der identischen Auswerteverfahren ist ein Vergleich der Meßwerte beider GC-MSD-Systeme möglich.

Die Auswertung der Proben erfolgte durch Berechnung der angereicherten Masse der Substanzen anhand der aus den Standards berechneten Empfindlichkeiten nach der Methode des internen Standards (ISTD). Beim Vergleich der berechneten angereicherten Mengen zeigten sich zum Teil Diskrepanzen, die weit außerhalb der Fehlergrenzen der Reproduzierbarkeit des hier verwendeten Analysensystems liegen. Die überwiegende Mehrheit der Meßwerte zeigt im Vergleich zum Fisons-System Abweichungen in der Größenordnung von bis zu 20 %. Dies ist für verschiedene Analysensysteme in Betracht der Fehlergrenzen der Reproduzierbarkeit beider Geräte erklärbar. Die folgende Abbildung zeigt anhand von Balkendiagrammen einen Teil der Ergebnisse der Vergleichsmessungen.

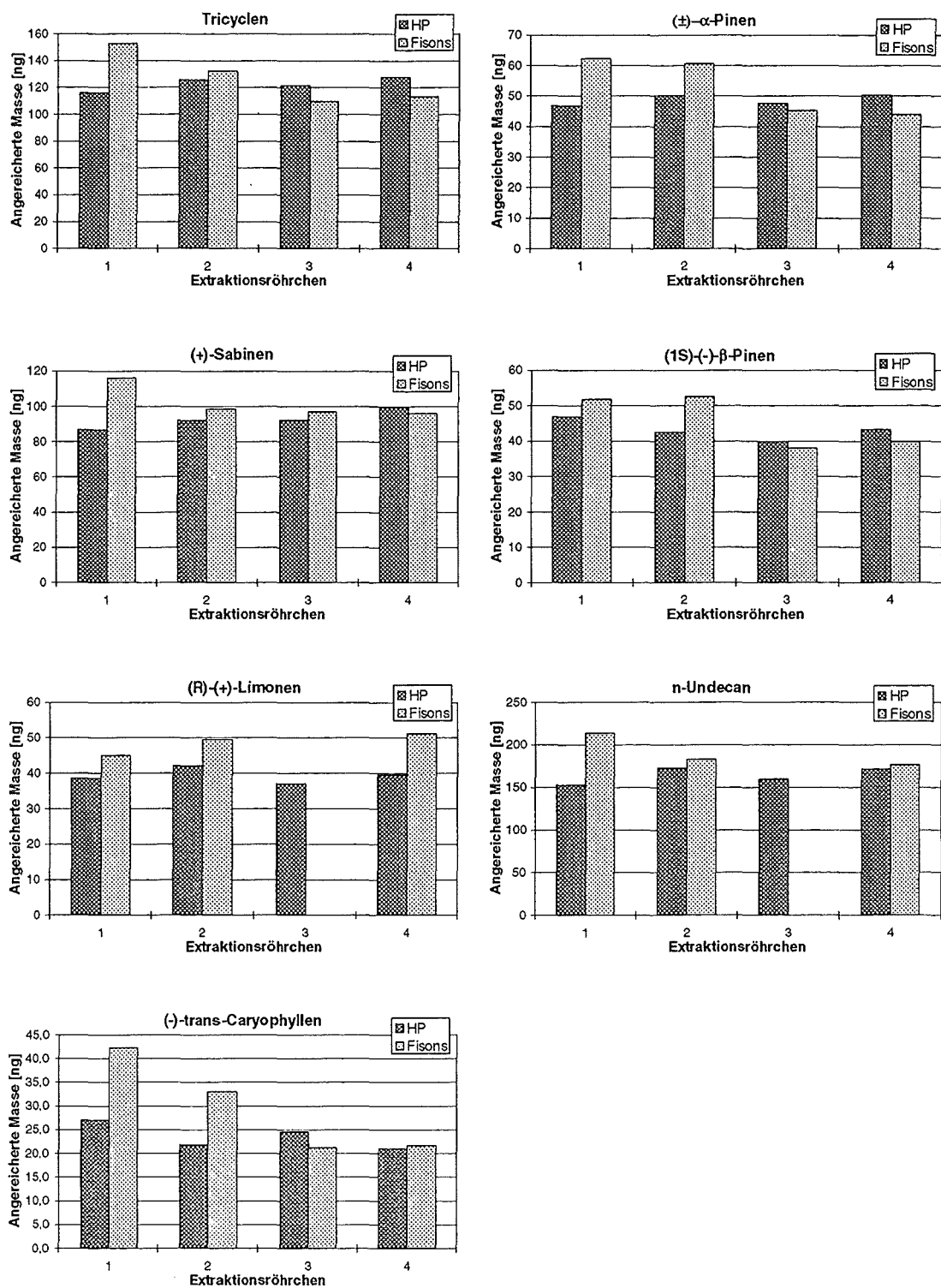


Abbildung 7.1: Überblick über die Ergebnisse ausgewählter Extraktionsröhrchen zum Vergleich der Meßwerte des Hewlett-Packard (HP)- und Fisons-GC-MSD-Systems für verschiedene Substanzen. Für (R)-(+)-Limonen und n-Undecan fehlen die mit dem Fisons-Analysensystem erhaltenen Werte.

Anhand der Diagramme ist zu erkennen, daß die mit dem Fisons-Analysensystem gefundenen Meßwerte für unterschiedliche Röhrchen eine deutliche größere Variabilität aufweisen als die Meßwerte des Hewlett-Packard (HP)-Gerätes. Insbesondere die berechneten angereicherten Massen des ersten Extraktionsröhrchens zeigen häufig für das Fisons-Analysensystem größere Werte. Dieser Effekt ist aufgrund der Verwendung eines internen Standards, der auch für Unabhängigkeit von Injektionsvolumina sorgt, nicht zu verstehen.

Da die gefundenen Differenzen für einige Substanzen außerhalb der durch die Reproduzierbarkeit gegebenen Fehlergrenzen liegen, wurde aus den Daten der Kalibrationslösung in Benzol/Acetonitril eine Response erstellt. Die Response beider Massenspektrometer wurde aus vier Injektionen dieser Lösung bestimmt, wobei n-Decan als interner Standard diente. Die Response des n-Decans wurde für beide Analysensysteme zu 100 % gesetzt. Den Vergleich der so erhaltenen auf n-Decan normierten relativen Response beider GC-MSD-Systeme mit der bei der Kalibration erhaltenen Response mit n-Hexan als Lösungsmittel zeigt die folgende Abbildung:

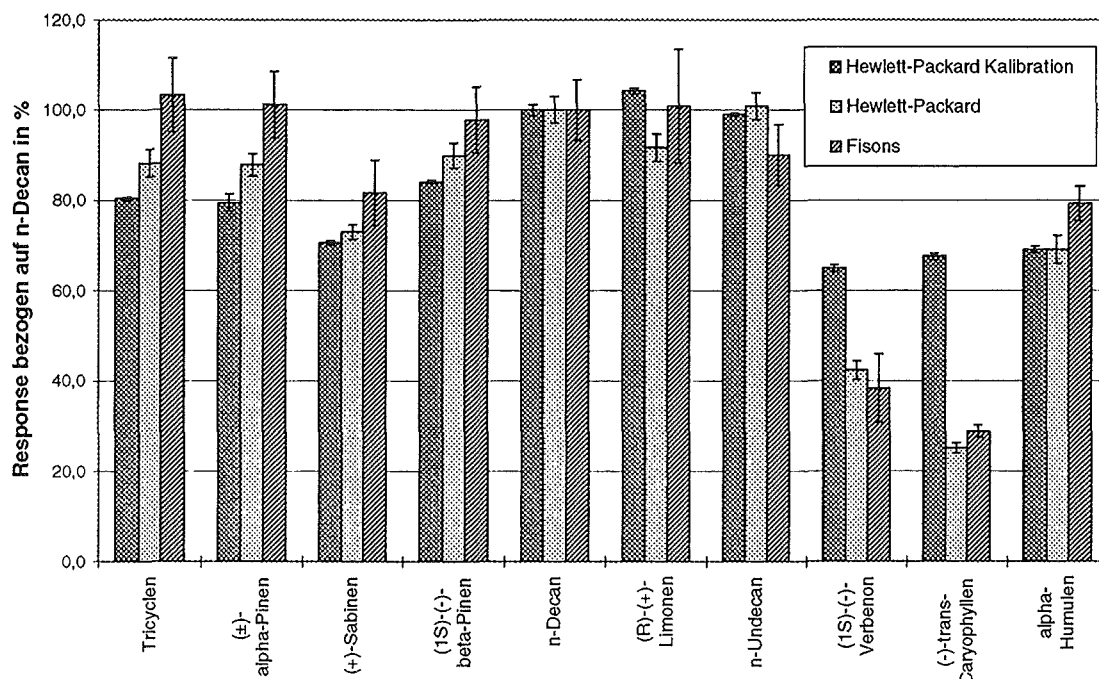


Abbildung 7.2: Gegenüberstellung der relativen Response der beiden Massenspektrometer unter jeweiliger Normierung der Response auf n-Decan als 100 %. Die Fehlerbalken zeigen die aus vier Messungen der Standards ermittelten Standardabweichungen. Die Werte der Balken der Hewlett-Packard Kalibration sind die auf n-Decan normierten Responsewerte des Massenscan-Modus der Flüssigkalibration mit n-Hexan als Lösungsmittel.

Anhand der Abbildung 7.2 zeigt sich, daß der Verlauf der Response des Hewlett-Packard-Systems weitgehend dem der für der Kalibration im Massenscan- und TTI-Modus erhaltenen Response entspricht. Allerdings fällt besonders für die höhersiedenden Substanzen, im speziellen Verbenon und trans-Caryophyllen eine verminderte Response auf. Dies stellt einen Hinweis auf einen Fehler bei der Herstellung des Kalibrations-

standards bzw. Probleme bei Verwendung von Benzol/Acetonitril als Lösungsmittelgemisch im Gegensatz zu n-Hexan dar. Für Fehler bei der Herstellung der Kalibrationslösung spricht allerdings, daß ansonsten mit dem Fisons-System bei anderen Standardlösungen immer eine relative Response des Verbenons von 70 % und für das Caryophyllen sogar 80 % bezogen auf die Monoterpene gefunden wurden [SCHUH, 1995]. Für weitere Extraktionsversuche sollte dieser Effekt genauer untersucht werden. Das Fisons-System weist im Vergleich zum Hewlett-Packard-Gerät einen sehr ähnlichen Verlauf der Response auf, nur daß die Response für die Monoterpene in der gleichen Größenordnung wie die der Alkane liegt, während beim Hewlett-Packard-System die Response für Alkane größer als für die Monoterpene ist. Dies ist möglicherweise auf unterschiedliche Tuning-Verfahren zurückzuführen, da der Hewlett-Packard-Detektor stets auf maximale Empfindlichkeit im kleineren Massenbereich getunt wurde, in den auch die Fragmente der Alkane fallen.

Dieser Vergleich zeigt, daß bei der Bestimmung von Konzentrationen in identischen Gemischen für zwei verschiedene Analysengeräte unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden. Die gefundenen Diskrepanzen sind substanzspezifisch und können teilweise die Fehler, die sich den Reproduzierbarkeiten ergeben, überschreiten. Hier sind weitere Experimente im Vergleich mit anderen Analysensystemen notwendig. Solch ein Vergleich muß auch für die Methode der Thermodesorption durchgeführt werden. Diese Überprüfungen sind aufgrund der Problematik der Restriktor-Kapillaren nur mit On-Line-Verfahren sinnvoll.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein modifiziertes kommerzielles Analysensystem optimiert und auf seine Eignung als Routinemeßgerät für Spurengasmessungen von Kohlenwasserstoffen im pptV-Bereich untersucht.

Nach Optimierung der chromatographischen Bedingungen wurden Auflösungen erreicht, die eine Quantifizierung aller der Substanzen zulassen, die in dem hier verwendeten typischen Gemisch von Terpenen und Sesquiterpenen injiziert wurden. Dies gilt auch für bekannt problematische Substanzpaare wie Limonen/Eucalyptol und α -Humulen/trans-Caryophyllen.

Es wurden Flüssigstandards erstellt, mit denen das Aufgabesystem optimiert, die Reproduzierbarkeit und die Linearität des Gesamtsystems überprüft sowie die Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen für Einzelsubstanzen in verschiedenen Detektormodi bestimmt wurden. Für konstante Parameter des Aufgabesystems lagen die Reproduzierbarkeiten im Bereich von 3 % bis 6 % im Scan-Modus und von 2 % bis 4,5 % im SIM-Modus. Für beide Modi ist auch die Linearität in Konzentrationsbereichen von etwa 0,3 bis 8,5 ng/ μ L gewährleistet. Abweichungen von der Linearität des Systems zeigten sich im TTI-Modus.

Die Quantifizierungsgrenzen im Scan-Modus betragen zwischen $1,5 \cdot 10^{-11}$ g für Pentadecan bis $3,9 \cdot 10^{-11}$ g für Myrcen. Verbesserungen der Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen lassen sich über die Verwendung des Totalionenstroms im SIM-Modus und über eine Target-Ionen-Auswahl im SIM-Modus erhalten. Damit lagen die Quantifizierungsgrenzen zwischen $9,2 \cdot 10^{-13}$ g für Pentadecan und $3,9 \cdot 10^{-12}$ g für Myrcen beziehungsweise zwischen $4,0 \cdot 10^{-12}$ g (Verbenon/trans-Caryophyllen) und $3,5 \cdot 10^{-12}$ g (Hexanal).

Die Langzeitstabilität sowie die Linearität einer Permeationsquelle für Terpene wurde getestet. Die Quelle wurde für Untersuchungen zur Charakterisierung der Methode der Thermodesorption genutzt, wobei die gleichen Untersuchungen wie zur Flüssiginjektion durchgeführt wurden. Nach Optimierung des Aufgabesystems durch Aufarbeitungsschritte wie Soxhlet-Extraktion von Verunreinigungen in Adsorbentien sowie Silanisierung der Glasteile des Aufgabesystems, ergaben sich im Massenscan-Modus Quantifizierungsgrenzen zwischen 10^{-11} und $4 \cdot 10^{-10}$ g. Die Linearität des Systems war für angereicherte Mengen zwischen 0,1 und 90 ng für verschiedene Substanzen über den untersuchten dynamischen Bereich von etwa 20 für die Einzelsubstanzen gegeben. Die Reproduzierbarkeiten waren bis auf Ausnahme des Sesquiterpens α -Humulen besser als 10 %.

Der Vergleich der erhaltenen Empfindlichkeiten für Einzelsubstanzen über Thermodesorption und Flüssiginjektion führte zum Ergebnis, daß für beide unabhängigen Kalibrationsverfahren im Rahmen der Reproduzierbarkeiten die gleichen Ergebnisse

erhalten werden. Ausnahmen sind die Sesquiterpene trans-Caryophyllen und α -Humulen, bei denen die Empfindlichkeiten bei Nutzung der Thermodesorption geringer waren als bei der Flüssiginjektion. Für Substanzen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen entfällt dieser Vergleich, da diese über Flüssiginjektion wegen der notwendigen Lösemittelausblendung nicht erfaßbar sind. Für Monoterpene ist wegen der über die unabhängigen Methoden erhaltenen gleichen Ergebnisse die Eignung einer Permeationsquelle als Kalibrationsmedium gezeigt.

Über längere Zeiträume (Wochen) ist mit systematischen Änderungen der Empfindlichkeiten zu rechnen, wobei eine Abnahme der Detektorempfindlichkeit oder eine Verschmutzung der Ionenquelle zu Empfindlichkeitsverlusten führen kann. Daher ist sowohl die Verwendung eines internen Standards als auch die regelmäßige Kalibration des Systems im automatischen Betrieb angeraten.

Der Vergleich der mit unterschiedlichen Systemen erhaltenen Ergebnisse für identische Proben zeigt, daß die Richtigkeit von Meßergebnissen schlechter ist als die nach einer Kalibration bestimmten Reproduzierbarkeiten erwarten lassen. Hier muß abhängig von der betrachteten Substanz mit Fehlergrenzen von bis zu 40 % für Monoterpene und bis zu 60 % für Sesquiterpene gerechnet werden.

In der Expositionskammer sind Mischungsverhältnisse einzelner Substanzen im Bereich von 10 bis 100 pptV zu erwarten. Zu überprüfen war, ob die Konzentrationen von Mono- und Sesquiterpenen bei diesen kleinen Mischungsverhältnissen mit dem System bei guter Zeitauflösung meßbar sind. Die maximale Zeitauflösung ist durch die Dauer eines Adsorptions-Desorptionszyklus gegeben. Diese beträgt unter optimierten Bedingungen etwa 50 Minuten, wobei 30 Minuten zur Anreicherung genutzt werden können.

Überprüft wurden Anreicherungsflüsse von 50 mL/min und Anreichervolumina bis zu 2 L. Für Mono- und Sesquiterpene wurde ein Durchbrechen durch die Anreicherungsstufe ausgeschlossen. Sie lassen sich somit im vorgegebenen Zeitraum von 30 Minuten aus 1,5 L Luft zuverlässig anreichern. Da in Abhängigkeit von den Emissionsraten so Massen zwischen $6 \cdot 10^{-11}$ und $6 \cdot 10^{-10}$ g gesammelt werden, können die Konzentrationen der Monoterpene über die automatisierte Methode der Thermodesorption bestimmt werden.

Änderungen externer Parameter in pflanzenphysiologisch sinnvollen Grenzen führen zu Änderungen der Emissionsraten um bis zu etwa einer Größenordnung [SCHUH 1995]. Die gefundenen Reproduzierbarkeiten sind damit mehr als zufriedenstellend, um diese Abhängigkeiten zu quantifizieren. Bei Verwendung eines internen Standards und Kalibrationen in kurzen Zeitabständen ist das untersuchte Gaschromatographie-Massenspektrometrie-System für die geplanten Untersuchungen bezüglich der Monoterpene auch im Routinebetrieb geeignet. Auch Sesquiterpene können mit zuverlässigen Reproduzierbarkeiten gemessen werden; bezüglich der Richtigkeit der Absolutdaten muß aber hier mit großen Fehlergrenzen gerechnet werden.

Verbesserungen am System können über eine Ofenkühlung oder durch eine mehrdimensionale Chromatographie, d. h. über eine Verwendung mehrerer Trennsäulen unterschiedlicher Polarität erhalten werden [CHANEGRIHA & BAALIOUMER, 1993; ENGEWALD ET AL., 1991; BORG-KARLSON ET AL., 1993]. Damit ließe sich das Auflösungsvermögen auch in dem Bereich steigern, in dem kleinere pflanzliche Kohlenwasserstoffe zu erwarten sind. Weiterhin ist der Einbau einer Heizung sinnvoll, mit der die Transferleitung zwischen Thermodesorptionseinheit und Kaltaufgabesystem im Ventilraum auf etwa 250 °C geheizt werden kann. Dadurch sollten sich die Verluste, die für einzelne Sesquiterpene bei der Thermodesorption ergaben zumindest erheblich verringern lassen.

9 Literaturverzeichnis

- BAALIOUMER, A.; MEKLATI, B.-Y.: »Application de la Spectrometrie de Masse et de la Chromatographie en Phase Gazeuse a Quelques Monoterpenes et Sesquiterpenes Hydrocarbones de Meme Squelette de Base«, *Journal de la Societe Algerienne de Chimie*, 1, 1991, 51-61.
- BORG-KARLSON, A.-K.; LINDSTRÖM, M.; NORIN, T.; PERSSON, M.; VALTERORÁ, I.: »Enantiomeric Composition of Monoterpene Hydrocarbons in Different Tissues of Norway Spruce, Picea Abies (L.) Karst: A Multi-dimensional Gas Chromatography Study«, *Acta Chemica Scandinavica*, 47, 1993, 138-144.
- BROWN, R. H.; PURNELL, C. J.: »Collection and Analysis of Trace Organic Vapor Pollutants in Ambient Atmospheres: The Performance of a Tenax GC Adsorbent Tube«, *Journal of Chromatography*, 178, 1979, 79-90.
- BUTLER, L. D.; BURKE, M.F.: »Chromatographic Characterization of Porous Polymers for Use as Adsorbents in Sampling Columns«, *Journal of Chromatographic Science*, 14, 1976, 117-122.
- CHANEGRIHA, N.; BAALIOUMER, A.: »Evaluation of Series-Coupled Gas Chromatographic Capillaries of Different Polarities: Application to the Resolution of Problem Pairs of Constituents in Algerian Cypress Essential Oil«, *Journal of Chromatography*, 633, 1993, 163-168.
- CICCIOLI, P.; BERTONI, G.; BRANCALEONI, E.; FRATARCANGELI, R.; BRUNER, F.: »Evaluation of Organic Pollutants in the Open Air Atmospheres in Industrial Sites Using Graphitised Carbon Black Traps and Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis with Specific Detectors«, *Journal of Chromatography*, 126, 1976, 757-770.
- CRISP, S.: »Solid Sorbent Gas Samplers«, *The British Occupational Hygiene Society, Annual Conference*, 21, 1980, 47-76.
- DECKER, D. R.; SPILKIN, A.: »Utilizing Hydrogen Carrier Gas in Volatiles Analysis for Maximum Resolution in the Shortest Analysis Time«, *Journal of Chromatographic Science*, 31, 1993, 305-309.
- ENGWALD, W.; KNOBLOCH, T.; HAUF, G.; MÜLLER, M.; POHRIS, V.: »A Novel Method for Terpene Pattern Determination of Essential Oils by Selectivity Tuning in Gas Chromatography«, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 341, 1991, 641-643.
- FABBRI, A.; CRESCENTINI, G.; MANGANI, F.; MASTROGIACOMO, A. R.; BRUNER, F.: »Advances in the Determination of Volatile Organic Solvents and Other Organic

- Pollutants by Gas Chromatography with Thermal Desorption Sampling and Injection», *Chromatographia*, Vol. 23, No. 11, 1987, 856-860.
- FEHSENFELD, F.; CALVERT, J.; FALL, R. R.; GOLDAN, P.; GUENTHER, A. B.; HEWITT, C. N.; LAMB, B.; LIU, S.; TRAINER, M.; WESTBERG, H.; ZIMMERMANN, P.: »Emissions of Volatile Organic Compounds from Vegetation and the Application for Atmospheric Chemistry«, *Global Biogeochemical Cycles*, 6, 1992, 389-430.
- FIGGE, K.; RABEL, W.; WIECK, A.: »Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen: Experimentelle Bestimmung von spezifischen Retentions- und Durchbruchvolumina«, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 327, 1987, 261-278.
- GERSTEL GMBH: Strömungsschemata des Analysensystems, 1995.
- GRAEDEL, T. E.: »Terpenoids in the Atmosphere«, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 17, 1979, 937-947.
- GUENTHER, A. B., ZIMMERMANN, P.; HARELEY, P.; MONSON, R.; FALL, R. R.: »Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Model Evaluation and Sensitivity Analysis«, *Journal of Geophysical Research*, 98D, 1993, 12609-12617.
- HOFFMANN, T.: »Entwicklung eines Verfahrens zur Messung luftgetragener biogener Kohlenwasserstoffe und seine Anwendung zur Untersuchung von Emission und Abbau von Terpenen in Waldbeständen«. Dissertation. Dortmund, 1992.
- HOLZER, G.; SHANFIELD, H.; ZLATKIS, A.; BERTSCH, W.; JUAREZ, P.; MAYFIELD, H.; LIEBICH, H. M.: »Collection and Analysis of Trace Organic Emissions from Natural Sources«, *Journal of Chromatography*, 142, 1977, 755-764.
- JÜTTNER, F.: »A Cryotrap Technique for the Quantitation of Monoterpenes in Humid and Ozone-Rich Forest Air«, *Journal of Chromatography*, 442, 1988, 157-163.
- LEIBNIZ, E.; STRUPPE, H. G.: *Handbuch der Gaschromatographie*. 3. überarbeitete und stark erweiterte Auflage, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 1984.
- MORGAN, E. D.; BRADLEY, N.: »Method for Analysis of Dilute Vapours in Flue Gases and Working Atmospheres«, *Journal of Chromatography*, 468, 1989, 339-344.
- MÜLLER, J. F.: »Geographical Distribution and Seasonal Variation of Surface Emissions and Deposition Velocities of Atmospheric Trace Gases«, *Journal of Geophysical Research*, 97, 1992, 3787-3804.
- NÚÑEZ, A. J.; GONZÁLES, L. F.; JANÁK, J.: »Pre-Concentration of Headspace Volatiles for Trace Organic Analysis by Gas Chromatography«, *Journal of Chromatography*, 300, 1984, 127-162.

- PELLIZARI, E. D.; CARPENTER, B. H.; BUNCH, J. E.; SAWICKI, E.: »Collection and Analysis of Trace Organic Vapor Pollutants in Ambient Atmospheres: Thermal Desorption of Organic Vapors from Sorbent Media«, *Journal of Environmental Science & Technology*, Vol. 9, No. 6, 1975, 556-560.
- RIBA, M.-L.; TSIROPOULOS, N.; CLEMENT, B.; GOLFIER, A.; TORRES, L.: »Preconcentration and Analysis of Atmospheric Isoprene and Monoterpenes«, *Journal of Chromatography*, 456, 1988, 165-173.
- RIBA, M.-L.; RANDRIANALIMANANA, E.; TORRES, L.; MATHIEU, J.: »Concentration of Terpenes on Solid Sorbents: A New Method for Determining the Overall Efficiency«, *Chromatographia*, Vol. 17, No. 9, 1993, 497-500.
- ROTHWEILER, H.; WÄGER, P. A.; SCHLATTER, C.: Comparison of Tenax TA and Carbotrap for Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds in Air«, *Atmospheric Environment* », Vol. 25B, No. 2, 1991, 231-235.
- RUDOLPH, J.; JOHNEN, F. J.; KHEDIM, A.: »Problems Connected with the Analysis of Halocarbons and Hydrocarbons in the Non-Urban Atmosphere«, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 27, 1986, 97-122.
- RUDOLPH, J.; MÜLLER, K. P.; KOPPMANN, R.: »Sampling of Organic Volatiles in the Atmosphere at Moderate and Low Pollution Levels«, *Analytica Chimica Acta*, 236, 1990, 197-211.
- RUDOLPH, J. : Persönliche Mitteilung, 1995.
- SCHMITZ, T.: Charakterisierung eines kommerziellen Gaschromatographiesystems bezüglich der Eignung als Feldmeßgerät«, Diplomarbeit. Wuppertal, 1993.
- SCHUH, G.: Persönliche Mitteilung, 1995.
- SCHWEDT, G.: *Chromatographische Trennmethoden: Theoretische Grundlagen, Techniken und analytische Anwendungen*. 2. verbesserte und erweiterte Auflage, Stuttgart: Thieme Verlag, 1986.
- SEIBL, J.: *Massenspektrometrie*. Frankfurt: Vieweg Verlag, 1974.
- SKOOG, D. A.; LEARY, J. J.: *Principles of Instrumental Analysis*. Fourth Edition, Orlando: Saunders College Publishing, 1992.
- STURGES, W. T.; ELKINS, J. W.: »Use of Adsorbents to Collect Selected Hydrocarbons and Hydrohalocarbons of Environmental Interest from Large Air Volumes«, *Journal of Chromatography*, 642, 1993, 123-134.
- SUPELCO (HRSG.): »Carbotrap - An Excellent Adsorbent for Many Airborne Contaminants«, *Supelco GC Bulletin*, 846A, 1986.
- SUPELCO (HRSG.): »Simultaneously Monitor Saturated and Unsaturated C2-C6 Hydrocarbons in Air Samples«, *Sample Handling Bulletin*, 850A, 1991.

- VIDAL-MADJAR, C.; GONNORD, M.-F.; BENCHAH, F.; GUICHON, G.: »Performances of Various Adsorbents for the Trapping and Analysis of Organohalogenated Air Pollutants by Gas Chromatography«, *Journal of Chromatographic Science*, 16, 1978, 190-196.
- WALLING, J. F.; BUMGARNER, J. E.; DRISCOLL, D. J.; MORRIS, C. M.; RILEY, A. E.; WRIGHT, L. H.: »Apparent Reaction Products Desorbed from Tenax Used to Sample Ambient Air«, *Atmospheric Environment*, Vol. 20, No.1, 1986, 51-57.
- WEDEL, A.: Persönliche Mitteilung, 1995.
- WEAST, R. C.(HRSG): *Handbook of Chemistry and Physics*. First Student Edition, Boca Raton: CRC Press Inc., 1988.

10 Anhang

10.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Ein typisches Chromatogramm eines Drei-Komponenten-Gemisches. Der linke kleine Peak entspricht einer Verbindung, die die Säule unretardiert passiert. Ihre Retentionszeit t_M repräsentiert die Zeit, die ein Molekül der mobilen Phase benötigt um die Trennsäule zu durchlaufen. Die Zeiten t_S (Nettoretentionszeiten) entsprechen den Aufenthaltszeiten der Substanzen 1 und 2 in der stationären Phase, während t_R die Bruttoretentionszeiten sind. $b_{0,5}$ bezeichnet die Peakbreite auf halber Höhe [SCHWEDT, 1986].....	5
Abbildung 2.2: Abhängigkeit der theoretischen Trennstufenhöhe von der linearen Strömungsgeschwindigkeit nach van Deemter [SCHWEDT, 1986].	7
Abbildung 2.3: Trennung der Substanzen A und B bei drei unterschiedlichen Auflösungen R [SKOOG & LEARY, 1992].....	8
Abbildung 2.4: Auftragung der mittleren Gesamtionenausbeute (I_{tot}) in Abhängigkeit der Elektronenenergie (eV). Das Maximum der mittleren Gesamtionenausbeute liegt bei etwa 50 eV [SEIBL, 1974].....	12
Abbildung 2.5: Grundsätzlicher Aufbau eines Quadrupol-Massenfilters [SKOOG & LEARY, 1992].....	14
Abbildung 3.1: Strömungsschemata für die Anreicherung und Desorption mit dem Analysensystem. Die Modi Anreicherung und Desorption werden über das Schalten des Ventils bestimmt, das die Probenleitung (Sample In) entweder mit dem TDS oder der Vakuumpumpe (Sample Out) verbindet und dabei auch den Fluß des Trägergases steuert [GERSTEL, 1995].	20
Abbildung 4.1: Chromatogramm der Testmischung mit optimiertem Temperaturprogramm und Trägergasfluß.....	29
Abbildung 4.2: Ergebnisse der Optimierung der Injektionsbedingungen anhand sechs ausgewählter Substanzen. Die Flächeneinheiten sind prozentual zum Mittelwert der jeweiligen Substanz über alle Versuche aufgetragen (Bedingungen s. Tabelle 4.4).	31
Abbildung 4.3: Auftragung, der mit dem RTE-Integrator gefundenen Flächeneinheiten (normiert auf ihren Mittelwert) für 5 ausgewählte Substanzen gegen die mit dem ChemStation-Integrator gefundenen ebenfalls normierten Flächeneinheiten für den Massenscan-Modus.....	34
Abbildung 4.4: Auftragung, der mit dem RTE-Integrator gefundenen Flächeneinheiten (normiert auf ihren Mittelwert) für 5 ausgewählte Substanzen gegen die mit dem ChemStation-Integrator gefundenen ebenfalls normierten Flächeneinheiten für den SIM-Modus.	34
Abbildung 4.5: Die jeweils beste und schlechteste Kalibrationsgerade für die vier Auswertetechniken in den drei Detektormodi. Eingezeichnet sind die Gauß'schen Fehler in der Konzentration und die Standardfehler der Mittelwerte der Flächeneinheiten.	49

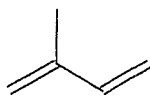
- Abbildung 4.6: Gegenüberstellung der Response im Massenscan- und TTI-Modus unter Normierung auf α -Pinen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Standardfehlern der Steigung aus den Daten der linearen Regression..... 50
- Abbildung 5.1: Aufbau der Kalibrationsquelle..... 53
- Abbildung 5.2: Darstellung der Langzeitstabilität der Permeationsquelle durch Auftragung der Flächeneinheiten in Abhängigkeit der Chromatogramme für ausgewählte Terpene der Kalibrationsquelle über einen Zeitraum von etwa zwei Wochen. Die Ausreißer der Chromatogramme 15, 61, 76, 90, 100, 102, 114, 180 und 193 sind eindeutig mit Manipulationen an der Quelle korreliert (s. Text). 58
- Abbildung 6.1: Vergleich der Adsorptionsröhrchentypen durch Auftragung der Mittelwerte der, auf die Flächeneinheiten von n-Undecan, normierten Flächeneinheiten einer Substanz für einen Röhrchentyp. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen. 64
- Abbildung 6.2: Ergebnisse der Variation der Bedingungen von TDS und KAS zur Optimierung der Methode der Thermodesorption anhand vier ausgewählter Substanzen. Die erzielten Empfindlichkeiten sind prozentual zu den bei der Flüssiginjektion gefundenen dargestellt. Die TDS- und KAS-Bedingungen finden sich in Tabelle 6.1..... 67
- Abbildung 6.3: Ergebnisse der Variation der Bedingungen von TDS und KAS zur Optimierung der Methode der Thermodesorption unter Verwendung einer Silcosteel-Probenahme-Leitung im Ventilraum anhand der gleichen vier Substanzen wie in Abbildung 6.2. Die erzielten Empfindlichkeiten sind prozentual zu den bei der Flüssiginjektion gefundenen dargestellt. Die TDS- und KAS-Bedingungen finden sich in Tabelle 6.2. 69
- Abbildung 6.4: Response des Detektors für die Kalibration der Methode der Thermodesorption im Vergleich zur Flüssiginjektion normiert auf die Response für α -Pinen. 76
- Abbildung 6.5: Exemplarisch ausgewählte Kalibrationsgeraden einiger Substanzen für den Massenscan-Modus der Methode der Thermodesorption. Eingezeichnet sind die Gauß'schen Fehler der angereicherten Masse und die Standardfehler des Mittelwertes der Flächeneinheiten. Die kleinen Fehler des Mittelwertes der Flächeneinheiten sind häufig nicht zu erkennen..... 77
- Abbildung 7.1: Überblick über die Ergebnisse ausgewählter Extraktionsröhrchen zum Vergleich der Meßwerte des Hewlett-Packard (HP)- und Fisons-GC-MSD-Systems für verschiedene Substanzen. Für (R)-(+)-Limonen und n-Undecan fehlen die mit dem Fisons-Analysensystem erhaltenen Werte. 81
- Abbildung 7.2: Gegenüberstellung der relativen Response der beiden Massenspektrometer unter jeweiliger Normierung der Response auf n-Decan als 100 %. Die Fehlerbalken zeigen die aus vier Messungen der Standards ermittelten Standardabweichungen. Die Werte der Balken der Hewlett-Packard Kalibration sind die auf n-Decan normierten Responsewerte des Massenscan-Modus der Flüssigkalibration mit n-Hexan als Lösungsmittel..... 82

10.2 Abkürzungsverzeichnis

bp	Siedepunkt
DMCS	Dimethyl dichlorsilan
ECD	Electron Capture Detector
EI	Elektronenstoßionisation
FE	Flächeneinheiten
FID	Flammenionisationsdetektor
FSOT	Fused-Silica Open Tubular
GC	Gaschromatograph
GLC	Gas-Liquid-Chromatography
GSC	Gas-Solid-Chromatography
ICG	Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
ISTD	interner Standard
KAS	Kaltaufgabesystem
MFC	Mass Flow Controller
mp	Schmelzpunkt
MS	Massenspektrometer
MSD	Massenselektiver Detektor
NIST	National Institute for Standards and Technology
NMKW	Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe
PFA	Perfluoroalkoxy-Harz
PFTBA	Perfluorotri-n-butylamin
PTFE	Polytetrafluorethylen
SCOT	Support-Coated Open Tubular
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SFK	Septumfreier Aufgabekopf
SIM	Selected Ion Monitoring
TDS	Thermodesorptionssystem
TIC	Totalionen-Chromatogramm
TID	Thermoionischer Detektor
TTI	True Total Ion
VOC	Volatile Organic Carbon (Flüchtige organische Kohlenstoffverbindungen)
WCOT	Wall-Coated Open Tubular
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

10.3 Konstitutionsformeln einiger Terpene und Terpeneide

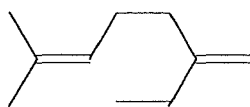
Hemiterpene:



Isopren

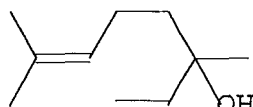
Monoterpene:

acyclisch



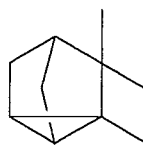
Myrcen

sauerstoffhaltig



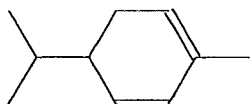
Eucalyptol

tricyclisch

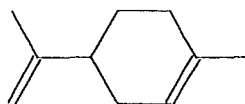


Tricyclen

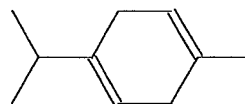
monocyclisch



α-Phellandren

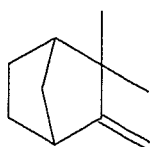


Limonen

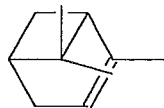


γ-Terpinen

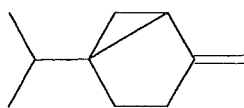
bicyclisch



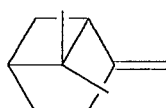
Camphen



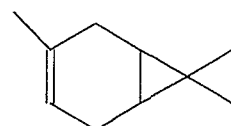
α-Pinen



Sabinen

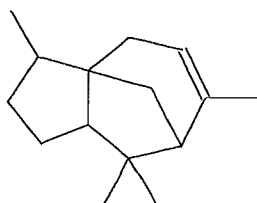


β-Pinen

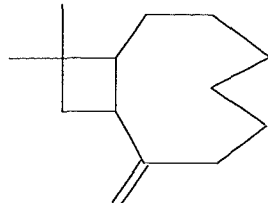


3-Caren

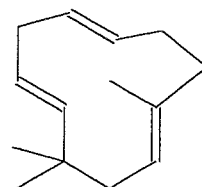
Sesquiterpene:



α-Cedren



trans-Caryophyllen



α-Humulen

10.4 Verzeichnis der systematischen Substanznamen

Camphen	= 2,2-Dimethyl-3-methylen-bicyclo[2,2,1]heptan
(+)-3-Caren	= (1S)-3,7,7-Trimethyl-bicyclo[4,1,0]hept-3-en
(-)-trans-Caryophyllen	= trans-(1R,9S)-8-Methylen-4,11,11-trimethylbicyclo[7,2,0] undec-4-en
(-)- α -Cedren	= (1S,2R,5S)-2,6,6,8-Tetramethyl-tricyclo[5,3,1,0 ^{1,5}]undec-8-en
Eucalyptol	= 1,3,3-Trimethyl-2-oxabicyclo[2,2,2]octan
α -Humulen	= trans,trans,trans-2,6,6,9-Tetramethyl-1,4,8-cycloundecatrien
Isopren	= 2-Methyl-1,3-butadien
(R)-(+)-Limonen	= 4-Isopropenyl-1-methyl-1-cyclohexen
Myrcen	= 7-Methyl-3-methylen-1,6-octadien
(R)-(-)- α -Phellandren	= (R)-5-Isopropyl-2-methyl-1,3-cyclohexadien
(\pm)- α -Pinen	= 2,6,6-Trimethyl-bicyclo[3,1,1]hept-2-en
(1S)-(β)-Pinen	= (1S,5S)-6,6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo[3,1,1]heptan
(+)-Sabinen	= (1R,5R)-1-Isopropyl-4-methylen-bicyclo[3,1,0]hexan
γ -Terpinen	= 1-Isopropyl-4-methyl-1,4-cyclohexadien
Tricyclen	= 1,7,7-Trimethyl-tricyclo[2,2,1,0 ^{2,6}]heptan
(1S)-(-)-Verbenon	= (1S,5S)-4,6,6-Trimethyl-bicyclo[3,1,1]hept-3-en-2-on

Jül-3106
September 1995
ISSN 0944-2952